Zur Kenntnis der Hydrolyse von Säureamiden und Nitrilen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Nicolas von Peskoff.

ACAD. LVOD. BAT. BIBL.

Freitag, den 6. Dezember 1912, $^{3}/_{4}1$ Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

„Ueber asymetrische Metallatome nach Werner"

und

Promotion

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1912.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Prof. Dr. H. Biltz.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. November 1912.

Vorliegende Untersuchung entstand im chemischen Institut der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Es ist mir eine liebe Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn

Prof. Dr. Julius Meyer,

welcher mir die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben hat, für seine Anteilnahme meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0175

Einleitung.

Vor einigen Jahren fand Jul. Meyer[1]) bei der Untersuchung der sauren und alkalischen Verseifung der Ester mehrsäuriger Alkohole und mehrbasischer Säuren einige Regelmässigkeiten, die mit der Konstitution und der Jonisation der bei der Verseifung sich ergebenden Zwischen- und Endprodukte zusammenzuhängen schienen. Es hatte sich damals ergeben, dass identische Estergruppen, d. h. solche von gleicher Zusammensetzung und von gleicher Stellung im Molekül, zwar nacheinander, aber mit derselben Geschwindigkeit abgespalten werden. Andererseits hing aber die katalytische Wirkung der H.- und OH'-Jonen davon ab, ob im Estermolekül eine elektrische Ladung vorhanden war, welches Vorzeichen diese Ladung trug, und wo diese Ladung im Molekül lokalisiert war.

Es schien nun von Interesse zu sein, diese aufgefundenen Regelmässigkeiten durch neues Versuchsmaterial noch weiter zu stützen und, wenn möglich, zu erweitern und zu vervollkommnen. Da von Jul. Meyer damals bereits eine recht grosse Anzahl von organischen Estern untersucht worden sind, wandte ich mich einer anderen Körperklasse der organischen Chemie zu, bei deren Verseifung die Möglichkeit der verschiedensten Variationen vorlag, nämlich den organischen Nitrilen und den Säureamiden.

Behandelt man ein einfaches Nitril mit Wasser in Gegenwart einer katalysierenden Säure oder eines ebenso

[1]) Zeitschr. physikal. Chem. **66**. 81 (1909); **67**. 257. (1909).
„ Elchem. **13**. 186, 485 (1907).

wirkenden Alkalis, so entsteht meist ein Säureamid, das dann in zweiter Stufe in die Säure selbst oder in ein Salz der entsprechenden Säure übergeht, sodass eine stufenweise verlaufende Reaktion vorliegt.

Andererseits kann man auch Amide von mehrbasischen Säuren durch Behandlung mit Wasser und einem Katalysator in Salze der mehrbasischen Säure überführen, sodass also auch hier eine Folgereaktion vorhanden ist. Es war also festzustellen, mit welcher Geschwindigkeit die einzelnen Stufen bei den verschiedenen Verseifungsreaktionen verlaufen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Stufen, die ein Mass für die Geschwindigkeit dieser Reaktionen sind, lassen sich auf verschiedenen Wegen bestimmen. Gehen wir z. B. von Acetonitril aus, so haben wir folgendes Verseifungsschema:

$$CH_3CN \xrightarrow{K_1} CH_3CONH_2 \xrightarrow{K_2} CH_3COONH_4.$$

Diese Geschwindigkeitskonstanten können wir häufig getrennt für sich in besonderen Versuchen bestimmen, indem man z. B. vom Acetamid ausgeht. Ein Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich daher mit der Verseifung derartiger einfacher Säureamide, von denen bisher nur das Acetamid von W. Ostwald[1]) eingehend untersucht worden ist.

Ist die Geschwindigkeitskonstante K_2 der zweiten Stufe bekannt, so lässt sich aus den Versuchsergebnissen der Nitrilverseifung auch K_1 berechnen. Ein anderer Teil der Untersuchung wird daher der Verseifung von Nitrilen gewidmet sein.

Ein dritter Teil umfasst die Verseifung von Säureamiden mehrbasischer Säuren, die nach dem Schema verläuft:

$$R(CONH_2)_2 \xrightarrow{K_1} R\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\end{matrix} \xrightarrow{K_2} R(COONH_4)_2.$$

Die Geschwindigkeitskonstante der zweiten Stufe hat sich hier leider aus Mangel an geeignetem Material nicht

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N.F. 27, 1 ff. (1883).

für sich bestimmen lassen; indessen lassen gewisse Regelmässigkeiten, die sich aus dem gesamten Versuchsmaterial ergeben, doch einen genügenden Einblick in den Verlauf dieser Folgereaktionen zu.

Allgemeine mathematische Behandlung der Folgereaktionen.

Ehe auf die Versuche eingegangen wird, will ich im folgenden Teile die Gleichungen entwickeln, mit deren Hilfe wir dann die Geschwindigkeiten der verschiedenen Stufen der Gesamtreaktionen auswerten und berechnen können. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Reaktionen, die uns zugleich ein Mass für die Geschwindigkeit des Vorganges selbst sind, werden in der vorliegenden Untersuchung ausschliesslich die Gleichungen für mono- und für bi-molekulare Prozesse angewendet. Allein die üblichen Gleichungen gelten nur in einzelnen Fällen. Die bimolekulare Gleichung z. B.

$$K = \frac{1}{t.(A-B)} \cdot \ln \frac{B.(A-x)}{A.(B-x)},$$

in der A und B die ursprünglichen Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe, x die zur Zeit t verbrauchte Menge der Stoffe und k eine Konstante, die sog. Geschwindigkeitskonstante bedeutet, setzt die Annahme voraus, dass die betreffende Reaktion glatt und in einem Zuge verläuft, d. h. dass die primär gebildeten Stoffe nicht weiter zersetzt werden und dass keine Zwischenprodukte auftreten, die dann noch weiter reagieren. Sobald wir uns aber den Fall vorstellen, dass die zu untersuchende Reaktion stufenweise vor sich geht, so verliert diese Gleichung ihre Gültigkeit für den Gesamtprozess, wenngleich sie für jede einzelne Stufe noch gültig sein kann. Wenn wir dann mit Hilfe der einfachen Gleichungen die Konstante des Gesamtprozesses ausrechnen wollen, so müssen wir darauf gefasst sein, dass in den meisten Fällen, in denen es sich in Wirklichkeit um stufenweise

verlaufende Reaktionen handelt, die „Konstanten“ nicht mehr konstant bleiben, sondern einen Gang aufweisen.

Die mathematische Behandlung der Geschwindigkeitsgleichungen in ihrer allgemeinsten umfassendsten Form rührt von R. Wegscheider[1]) her. Eine allgemeine Integration der dort aufgestellten Differentialgleichungen hat sich aber nicht ausführen lassen. Für besondere Fälle von monomolekularen Folgereaktionen hat dann A. Rakowski[2]) die Integration durchgeführt. Für den Fall der über mehrere Stufen laufenden mono- und bimolekularen Reaktionen hat dann Jul. Meyer[3]) als erster diese allgemeinen Gleichungen in einer Form darzustellen und zu behandeln gelehrt, die ihre Richtigkeit und Brauchbarkeit an Hand einer grossen Anzahl von Versuchen dartat, nämlich bei der Untersuchung der Verseifung der Ester zweibasischer Säuren und der mehrwertiger Alkohole. Es sind noch mehrere andere Untersuchungen auf diesem Gebiete zu erwähnen; so wurde die mathematische Behandlung des Problems der stufenweise verlaufenden Reaktionen gelegentlich in einzelnen Punkten vorgenommen, wie z. B. in den Arbeiten von Helm[4]) und O. Knoblauch[5]); doch beschränkten sich diese Autoren meistens auf einzelne besondere Fälle; und sie gaben keine allgemeine mathematisch bearbeitete Theorie solcher Reaktionen. In unserer theoretischen Bearbeitung wollen wir direkt an die Darstellungsweise von Jul. Meyer anknüpfen; dabei soll versucht werden, zuerst die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit stufenweise verlaufender mono- und bimolekularer Vorgänge in ihrer allgemeinsten Form zu entwickeln; dann sollen durch gewisse Vereinfachungen daraus die Geschwindigkeitsgleichungen der einfachen Fälle abgeleitet werden.

---

[1]) Zeitschr. physikal. Chem. auch **35**. 513. (1900) **41**. 52 (1902).
[2]) „ „ „ **57**. 327. (1906).
[3]) „ „ „ **66** und **67** (1909).
[4]) W. Ostwald, Lehrb. Allg Chemie II, **2** 277 (1897).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**. 96. (1898).

Wir stellen uns einen allgemeinen bimolekularen Vorgang vor, bei dem also ein Stoff mit einem anderen in Reaktion tritt; die erste Verbindung enthält mehrere reaktionsfähige Gruppen, die sich nacheinander mit dem zweiten Stoffe NM umsetzen. Es werden also die beiden inder ersten Verbindung enthaltenen Gruppen, die wir als P_1 und P_2 bezeichnen, durch die zweite Substanz NM stufenweise abgespalten.

Es sind dann folgende Reaktionen möglich:

$$\text{I} \quad R\!<\!\begin{matrix}P_1\\P_2\end{matrix} + NM \xrightarrow{k_1} R\!<\!\begin{matrix}M\\P_2\end{matrix} + NP_1;$$

$$\text{I}' \quad R\!<\!\begin{matrix}P_1\\P_2\end{matrix} + NM \xrightarrow{k_2} R\!<\!\begin{matrix}P_1\\M\end{matrix} + NP_2;$$

$$\text{II} \quad R\!<\!\begin{matrix}M\\P_1\end{matrix} + NM \xrightarrow{k_1'} RM_2 + NP_2;$$

$$\text{II}' \quad R\!<\!\begin{matrix}P_1\\M\end{matrix} + NM \xrightarrow{k_2'} RM_2 + NP_1.$$

Die Aufgabe ist nun, durch Bestimmung der Aenderung der Konzentration der Anfangsverbindung RP_1P_2 oder des Endproduktes RM_2 oder einer der intermediär auftretenden Stoffe die Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_1', k_2, k_2' der verschiedenen sich übereinander lagernden und nebeneinander abspielenden Reaktionen zu berechnen.

Im allgemeinen stellen solche Schemata einen bimolekularen Prozess dar; in einzelnen Fällen aber, wo die zweite Substanz, die wir durch NM bezeichnet haben, in viel grösserer Menge vorhanden ist, sodass ihre Konzentrationsänderung unmerklich ist, nehmen diese Reaktionen monomolekularen Charakter an.

Das Problem kann sich aber auch dadurch vereinfachen, dass die ursprüngliche Substanz nur eine einzige reagierende Gruppe besitzt, dass aber bei der Reaktion noch ein Zwischenprodukt entsteht, welches sich dann noch einmal umzusetzen vermag:

a) $RP + NM \xrightarrow{k_1} RM' + NP;$

b) $RM' + NM \xrightarrow{k_2} RM + Z.$

Wir sind nun nur in höchst seltenen Fällen im Stande, die beiden intermediär auftretenden Substanzen $R<^{M}_{P_2}$ und $R<^{P_1}_{M}$ einzeln zu fassen und aus ihren Konzentrationen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Wohl aber haben wir oft die Möglichkeit, mit der einen oder der anderen von diesen Uebergangsformen in reinem Zustande zu experimentieren und so die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Stufen gesondert für sich, nicht verdeckt von den übrigen Stufen des Vorganges, zu bestimmen. Dann geht unsere Aufgabe in folgende über: wir gehen von einer Verbindung $R<^{P_1}_{P_2}$ aus, die durch eine Substanz NM zersetzt wird. Die Geschwindigkeit des Vorganges können wir entweder durch Bestimmung der Verminderung der Menge der Substanz NM oder $R<^{P_1}_{P_2}$ oder, wie es bei den meisten Verseifungsreaktionen der Fall ist, durch Bestimmung der Vermehrung der Gesamtkonzentration der Zwischen- und Endprodukte, also $R<^{M}_{P_1} + R<^{P_2}_{M} + RM_2$ feststellen; ausserdem ist uns der eine oder der andere der k-Werte aus besonderen Versuchen mit den reinen Zwischenprodukten bekannt, und nun müssen wir eine mathematische Formel ableiten, die uns die Möglichkeit gewährt, aus dem bekannten vorhandenen Versuchsmaterial die übrigen k-Werte zu berechnen.

Betrachten wir zuerst nur die einfache Teilreaktion II

$$R<^{M}_{P_2} + NM \xrightarrow{k_2} RM_2 + MP_2.$$

Wir nehmen an, dass die Konzentrationen der reagierenden Substanzen $R<^{M}_{P_2}$ und NM bei Beginn des Ver-

suches, also zur Zeit $t = 0$, A und B sind. Im Laufe der Reaktion wird sich die Konzentration der Substanz NM nach Verlauf der Zeit t um den Wert u vermindern. Von der Substanz $R<^{M}_{P_2}$ wird dabei auch eine Menge x zersetzt, und, da die beiden Stoffe meistens in äquivalenten Mengen reagieren, so wird nach ein und derselben Zeit t in diesem Falle $x = u$ sein.

Die Konzentrationen der beiden Substanzen sind also zur Zeit t $A - x$ und $B - u$ und die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung der Substanz $R<^{M}_{P_2}$ ist nach dem Massenwirkungsgesetz gleich dem Produkte der augenblicklichen Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe; es ist also

$$(1)\quad \frac{d(A-x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_2 \cdot (A-x) \cdot (B-u);$$ oder umgeformt:

$$(2)\quad x = \int_0^t k_2 \cdot (A-x) \cdot (B-u) \cdot dt = u = \int_0^t k_2 \cdot (A-x) \cdot (B-x);$$

Nach entsprechender Umgestaltung erhält man durch Integration die Exponentialgleichung:

$$(3)\quad \frac{A \cdot (B-x)}{B \cdot (A-x)} = e^{-k_2 \cdot t \cdot (A-B)},$$

aus der sich k_2 auswerten lässt zu

$$(4)\quad k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(A-B)} \cdot \ln \frac{B \cdot (A-x)}{A \cdot (B-x)}.$$

Derartige kinetische Gleichungen werden im allgemeinen am Versuchsmaterial so geprüft, dass man die Konstante k, die sogenannte Geschwindigkeitskonstante, für verschiedene Zeiten t ausrechnet und auf ihre von der Zeit unabhängige Konstanz prüft.

Wenn ursprünglich die aktiven Mengen der beiden Substanzen einander gleich waren, z. B. beide gleich A, so ergibt sich die viel einfachere und zur Auswertung auch viel bequemere Formel

$$(5) \qquad x = \int_0^t k_2 \cdot (A - X)^2 \cdot dt \qquad \text{und daraus}$$

$$(6) \qquad k_2 = \frac{1}{t \cdot A} \cdot \frac{X}{A - X} .$$

In dieser Weise bestimmen wir den Wert für k_2 und k_2', wenn wir über die Uebergangssubstanzen $R<^{M}_{P_1}$ und $R<^{P_2}_{M}$ verfügen können. Unsere Aufgabe ist aber, von der Ursubstanz $R<^{P_1}_{P_2}$ ausgehend, auch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' zu bestimmen. Wir wollen nun im Folgenden die kinetischen Gleichungen für den allgemeinsten Fall des vorliegenden Problems ableiten und gehen dazu von einer Substanz aus, die an einem Radikal R zwei reaktionsfähige Gruppen P_1 und P_2 enthält, welche im allgemeinen miteinander nicht identisch sind. Die beiden Gruppen P_1 und P_2 werden daher mit dem zweiten Stoffe NM auch mit verschiedenen Geschwindigkeiten in Reaktion treten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Gruppen sind demnach auch durch verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' gekennzeichnet. Wenn wir annehmen, dass die beiden Gruppen nicht auf einmal, sondern hintereinander abgespalten werden, so kann die Ursubstanz in der ersten Phase sich nach dem bereits erwähnten Reaktionsschema umsetzen

$$\text{I} \quad R<^{P_1}_{P_2} + NM \xrightarrow{k_1} RMP_2 + NP_1;$$

$$\text{I}' \quad R<^{P_1}_{P_2} + NM \xrightarrow{k_1'} RMP_1 + NP_2;$$

Es treten demnach bei diesem Vorgange zwei verschiedene Zwischenprodukte auf, die sich dann mit dem zweiten Stoffe noch weiter umsetzen werden. Die Geschwindigkeiten dieser zweiten Stufe sind durch die Konstanten k_2 und k_2' charakterisiert. Zur Zeit $t = 0$, also beim Beginne des Versuches, ist nur die Ursubstanz RP_1P_2 neben dem zweiten Stoffe NM vorhanden, und zwar sei die Konzentration, in Normalitäten

ausgedrückt, der Substanz RP_1P_2 zur Zeit $t = 0$ gleich A und dementsprechend sei die Anfangskonzentration der Substanz NM gleich B. Nach Verlauf einer gewissen Zeit t ist von der ursprünglichen Substanz RP_1P_2 die Menge x umgesetzt worden, und zwar hat sie sich nicht nur in die Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M, sondern zu einem weiteren Teile über diese hinaus bis in das Endprodukt RM_2 umgewandelt.

Es sei nun zur Zeit t die Konzentration von RP_2M gleich C_1, die Konzentration von RP_1M gleich C_2 und die Konzentration des Endproduktes gleich z. Es muss demnach sein

$$x = C_1 + C_2 + z. \tag{7}$$

Zur Umsetzung ist dabei von dem zweiten Stoffe die Menge u erforderlich gewesen. Während zur Bildung von C_1 und C_2 äquivalente Mengen von NM erforderlich waren, ist zur Bildung von z die doppelte äquivalente Menge verbraucht worden. Es ist demnach

$$u = C_1 + C_2 + 2z. \tag{8}$$

Aus diesen zwei Gleichungen lassen sich noch folgende Beziehungen ableiten:

$$u = x + z = 2x - (C_1 + C_2) \tag{9}$$

$$z = x - (C_1 + C_2) \tag{10}$$

$$C_1 + C_2 = x - z. \tag{11}$$

Die Konzentrationsabnahme der Ausgangssubstanz wird durch zwei Vorgänge bewirkt: nämlich erstens durch die Reaktion nach Schema I, die mit einer Geschwindigkeit erfolgt, welche proportional den augenblicklichen Konzentrationen (A—x) und (B—u) der miteinander reagierenden Stoffe ist, und zweitens durch die Reaktion nach Schema I', deren Geschwindigkeit ebenfalls proportional (A—x) und (B—u) ist. Es ist demnach die Konzentrationsabnahme der Ursubstanz gleich:

$$\frac{d(A-x)}{dt} = -k_1 \cdot (A-x) \cdot (B-x) - k_1' \cdot (A-x) \cdot (B-u). \tag{12}$$

Die Konzentrationsänderung jedes Zwischenproduktes setzt sich ebenfalls aus zwei Teilen zusammen, indem das Zwischenprodukt erstens durch Umsetzung der Ausgangssubstanz fortwährend erzeugt wird und indem zweitens ein Teil des vorhandenen Zwischenproduktes gleichzeitig weiter umgesetzt wird. Der erste Teil ist proportional der zur Zeit t vorhandenen Konzentration (A—x) der Ausgangssubstanz und der Konzentration (B—u) des zweiten Stoffes. Der zweite Teil ist proportiooal der zur Zeit t vorhandenen Konzentration C_1 des Zwischenproduktes und des zweiten Stoffes (B—u), sodass für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des Zwischenproduktes RP_2M sich die kinetische Gleichung ergibt:

$$(13) \qquad \frac{dC_1}{dt} = k_1 \cdot (A-x) \cdot (B-u) - k_2 \cdot C_1 \cdot (B-u);$$

und ganz entsprechend erhalten wir für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des Zwischenproduktes RP_1M die Gleichung:

$$(14) \qquad \frac{dC_2}{d} = k_1' \cdot (A-x) \cdot (B-u) - k_2' \cdot (B-u) \cdot C_2 .$$

Die Konzentrationen der Zwischenprodukte C_1 und C_2 lassen sich bei unseren Versuchen nicht direkt messen, ebensowenig wie die Konzentrationsabnahme x der ursprünglichen Substanz und die Konzentrationsabnahme u des zweiten Stoffes NM auf direktem Wege festgestellt werden kann. Bei unseren Versuchen konnte zwar die Konzentration des entstandenen Endproduktes zu verschiedenen Zeiten gemessen werden. Aber bei anderen Versuchen werden sich bei geeigneten Versuchsmaterialien gegebenenfalls ebenso leicht die Konzentrationsänderungen desAnfangsstoffes oder derZwischenprodukte messend verfolgen lassen.

Es müssen sich also, je nach den Versuchsbedingungen, zwischen t und einer der Variablen x, C_1, C_2, z und u irgendwelche Beziehungen aufstellen lassen. Im Folgenden habe ich eine Gleichung zwischen t und x abgeleitet; für x

lassen sich dann ohne Schwierigkeit die anderen Variablen einführen. Der Uebersichtlichkeit wegen stellen wir unsere fünf Gleichungen nochmals zusammen:

(7) $$x = C_1 + C_2 + z;$$

(8) $$u = C_1 + C_2 + 2z;$$

(12) $$\frac{d(A-x)}{dt} = -k_1 \cdot (A-x) \cdot (B-u) - k_1' \cdot (A-x) \cdot (B-u);$$

(13) $$\frac{dC_1}{dt} = k_1 \cdot (A-x) \cdot (B-u) - k_2 \cdot C_1 \cdot (B-u);$$

(14) $$\frac{dC_2}{dt} = k_1' \cdot (A-x) \cdot (B-u) - k_2' C_2 \cdot (B-u).$$

Aus den Gleichungen (7) und (8) haben wir:

$$C_1 + C_2 = x + z; \quad \text{und} \quad u = x + z.$$

Durch Vereinfachung der Gleichung (12) bekommen wir:

(15) $$\frac{d(A-x)}{dt} = -(k_1' + k_1) \cdot (A-x) \cdot (B-u).$$

Durch Einsetzen des Wertes für u in die Gleichungen (13) und (14) und Addition dieser beiden erhalten wir:

(16) $$\frac{d(C_1+C_2)}{dt} = \frac{d(x-z)}{dt} = (k_1 + k_1') \cdot (A-x) \cdot (B-x-z) - (k_2 + k_2') \cdot (x-z) \cdot (B-x-z).$$

Addition von (15) und (16) gibt:

(17) $$\frac{d(A-z)}{dt} = -(k_2 + k_2') \cdot (x-z) \cdot (B-x-z).$$

Division von (17) durch (15) liefert uns dann:

(18) $$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'} \cdot \frac{x-z}{A-x};$$

oder wenn man $\frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'} = \alpha$ setzt,

(18′) $$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \alpha \cdot \frac{x-z}{A-x}.$$

Setzen wir nun weiter $A - z = q$ und $A - x = p$, so erhalten wir:

(19) $$\frac{dq}{dp} = \alpha \cdot \frac{q-p}{p}$$ oder

(19′) $$\frac{dq}{dp} = \alpha \cdot \left(\frac{q}{p} - 1\right).$$

Fügen wir jetzt noch eine von q abhängige Veränderliche w ein, indem wir $\frac{p}{q} = w$ setzen, dann ist $q = p \cdot w$, und $\frac{dq}{dp} = w + p \cdot \frac{dw}{dp}$. Die Gleichung (19′) wird dann durch Einführung dieses Wertes

$$w + p \cdot \frac{dw}{dp} = \alpha \cdot w - \alpha$$ oder

$$p \cdot \frac{dw}{dp} = (\alpha - 1)w - \alpha;$$

und etwas umgeformt:

(20) $$\frac{dw}{(\alpha-1)w-\alpha} = \frac{dp}{p}.$$

Durch Integration der Gleichung 20 ergibt sich:

(20′) $$\ln[(\alpha-1)w - \alpha] = (\alpha-1) \cdot \ln p + \ln\gamma$$ und

(21) $$(\alpha-1) \cdot w - \alpha = \gamma \cdot p^{\alpha-1},$$

wo γ eine Integrationskonstante ist. Diese Integrationskonstante lässt sich leicht unter der Annahme bestimmen, dass zur Zeit $t = 0$ auch x und $z = 0$, also $p = q = A$, also $w = 1$ ist. Dann folgt aus (21) $\gamma = -A^{1-\alpha}$. Da $q = p \cdot w$ ist, ergibt sich:

(22) $$q = \frac{1}{\alpha-1} \cdot \gamma \cdot p^{\alpha} + \frac{\alpha}{\alpha-1} \cdot p.$$

Gleichung (15) lautet nun in q und p ausgedrückt:

(23) $$\frac{dp}{dt} = -(k_1 + k_1') \cdot p \cdot (q + p + B - 2A)$$

und wegen (22) ergibt sich weiter:

(24) $$\frac{dp}{dt} = -(k_1 + k_1') \cdot p \cdot \left(\gamma \cdot \frac{p^{\alpha}}{\alpha-1} + \frac{2\alpha-1}{\alpha-1} \cdot p + B - 2A\right),$$

durch Integration ergibt sich hieraus:

$$(25)\quad (k_1 + k_1')\cdot t = \int \frac{dp}{p\cdot\left(\gamma\frac{p^\alpha}{\alpha-1} + \frac{2\alpha-1}{\alpha-1}\cdot p + B - 2A\right)} .$$

Da $z = A - q$ ist, so ist wegen Gleichung (22)

$$(26)\quad z = A - \frac{\alpha}{\alpha-1}\cdot p - \frac{1}{\alpha-1}\cdot\gamma\cdot p^\alpha .$$

Wenn wir für α, γ, und p ihre Werte in Gleichung (26) einsetzen, so bekommen wir endlich:

$$(27)\quad z = A - \frac{k_2 + k_2'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')}\cdot(A-x) + \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')}\cdot A^{1-\frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'}}\cdot(A-x)^{\frac{k_2+k_1}{k_1+k_1'}} .$$

Durch Einsetzen derselben Werte in die integrierte Gleichung (25) erhalten wir schliesslich die allgemeinste Formel für die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen zwei Substanzen, von denen die eine RP_1P_2 und die andere NM ist und bei der die Zersetzung des Stoffes RP_1P_2 in der Weise verläuft, dass zwei Reihen von Zwischenprodukten entstehen, die die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' und k_2 und k_2' haben:

$$(28)\quad (k_1 + k_1')\cdot t = \int \frac{dx}{(A-x)\cdot\left\{\frac{2\cdot(k_2+k_2'-(k_1+k_1')}{(k_2+k_1')-(k_1+k_1')}\cdot(A-x)+B-2A-A^{1-\frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'}}\frac{k_1+k_1'}{(k_2+k_2')-(k_1+k_1')}\cdot(A-x)^{\frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'}}\right\}} .$$

Durch die beiden Gleichungen (25) und (26), oder durch dieselben Gleichungen in ihrer entwickelten Form (27) und (28) ist nunmehr z als Funktion von t mittels des Parameters p, bezw. $(A-x)$ bestimmt; wegen der Beziehung $p = A-x$ ist durch Gleichung (26), eventuell (28), unmittelbar auch der Zusammenhang zwischen x und t gegeben.

In dieser allgemeinen Form ist diese Gleichung nur mit grossen Schwierigkeiten anzuwenden. Ausserdem liegt

bisher noch kein experimentelles Material zu ihrer Prüfung vor. Für einige Fälle lässt sie sich jedoch vereinfachen, wie nun gezeigt werden soll.

A) Wir wollen einmal annehmen, dass die Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M mit gleicher Geschwindigkeit gebildet und weiter zersetzt werden, dass die Gruppen P_1 und P_2 also identisch sind. Es ist demnach $k_1 = k_1'$ und $k_2 = k_2'$. Mit dieser Annahme bekommen wir aus (28) folgende vereinfachte Gleichungen:

(29) $2k_1 \cdot t =$

$$\int \frac{dx}{(A-x) \cdot \left\{ \frac{2k_2 - k_1}{k_2 - k_1} \cdot (A-x) - B - 2A \cdot A^{\frac{k_1 - k_2}{k_1}} \cdot \frac{k}{k_2 - k_1} \cdot \ldots \cdot A - x^{\frac{k_2}{k_1}} \right\}}$$

und aus (27):

$$(30) \quad z = A - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot (A-x) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot A^{\frac{k_1 - k_2}{k_1}} \cdot (A-x)^{\frac{k_2}{k_1}}.$$

Diese Gleichungen entsprechen dem Vorgange bei der Verseifung des Malon- und Succin-Amides, wie überhaupt allgemein einem Vorgange, bei dem zwei identische Gruppen nacheinander in Reaktion treten. Derartige Vorgänge sind z. B. die Verseifungen der Ester zweisäuriger Basen und zweibasischer Alkohole, wie Jul. Meyer[1]) bereits eingehend untersucht hat. Dementsprechend muss auch unsere allgemeine Gleichung unter dieser vereinfachenden Annahme zu denselben Fermeln führen, welche Jul. Meyer dort abgeleitet hat, und so ist auch unsere Gleichung (30) tatsächlich identisch mit der von Jul. Meyer auf anderen Wegen und noch nicht in so allgemeiner Form abgeleiteten Gleichung:

$$z = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left[A - \frac{k_2}{k_1} \cdot x - A^{\frac{k_2 - k_1}{k_1}} \cdot (A-x)^{\frac{k_2}{k_1}} \right].$$

Da ferner nach Gleichung (8) $u = x + z$ ist, so ergibt sich durch Umformung unserer Gleichung (30) weiterhin

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie. 67, 262 (1909).

$$u = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left[A + \frac{k_1 - 2k_2}{k_1} \cdot x - A^{\frac{k_1 - k_2}{k_1}} \cdot (A - x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right]$$

eine Gleichung, die ebenfalls Jul. Meyer aus spezielleren Annahmen bereits bei der stufenweisen Verseifung der Ester zweibasischer Säuren gefunden hat.

Diese Uebereinstimmung dürfte wohl als gewichtiger Beweis für die Richtigkeit unserer theoretischen Anschauungen gelten.

Die aus unserer allgemeinen Gleichung (28) durch die Annahme, dass $k_1 = k_1'$ und $k_2 = k_2'$ ist, entstandene Formel (29) lässt sich aber noch weiter vereinfachen, indem wir noch die weitere Annahme machen, dass $k_1 = 2k_2$ ist, dass also die erste Stufe der Reaktion doppelt so schnell verläuft wie die zweite. Derartige Verhältnisse haben Geitel[1]), R. Kremann[2]), E. Abel[3]) und Jul. Meyer[4]) bei verschiedenen Folgereaktionen tatsächlich angetroffen. Dann gehen die Gleichungen (29) und (30) in folgende einfachere über:

$$(31) \qquad t = \frac{1}{4k} \cdot \int_0^x \frac{dx}{(A-x) \cdot [B - 2A - 2A^{\frac{1}{2}}] \cdot (A-x)^{\frac{1}{2}}};$$

und

$$(32) \qquad z = 2A - x - 2A^{\frac{1}{2}} \cdot (A-x)^{\frac{1}{2}}.$$

Auch diese Formel, die wir also aus unserer allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeitgleichung durch Festsetzung vereinfachender Annahmen erhalten haben, hat Jul. Meyer bereits für besondere Fälle abgeleitet und zeigt, dass auch hier die Uebereinstimmung eine recht erfreuliche ist.

Bei unseren experimentellen Versuchen mit Malon- und Succinamid wurde die Menge des Stickstoffs bestimmt, die aus dem Endprodukte RM_2 durch Bromlauge entwickelt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. NF. **55**, 433 (1897).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 558 (1906).
[3]) Wiener Monatshefte. **27**, 607 (1906).
[4]) l. c.

wurde. Wenn wir aber die vorher erwähnte Annahme machen, dass $k_1 = 2k_2$ ist, (was in der Tat auch am häufigsten vorkommt,) so können wir in diesem Falle sowohl die Konzentrationsverminderung des Urstoffes RP_1P_2, d. h. x, als auch den Konzentrationszuwachs des Endproduktes RM_2, d. h. z, bestimmen. Damit wird auch die Summe (x + z) bestimmt. Wir wissen aber, dass die Summe x + z = u ist. Wenn wir jetzt in die Gleichung x + z = u den Wert von z aus Gleichung (32) einsetzen, so bekommen wir:

$$u = 2A - 2A^{\frac{1}{2}} \cdot (A - x)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{oder} \tag{33}$$

$$A - x = \frac{1}{4.A} \cdot (2A - u)^2, \tag{34}$$

und die Differentialgleichung lautet

$$dx = \frac{1}{2A} \cdot (2A - u) \cdot du. \tag{35}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Geschwindigkeitsgleichung $dt = \frac{dx}{k \cdot (A-x) \cdot (B-u)}$ geht diese Gleichung über in:

$$dt = \frac{2du}{k \cdot (2A-u) \cdot (B-u)}, \tag{36}$$

woraus sich durch Integration dann endlich ergibt:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(2A-B)} \cdot \ln \frac{B \cdot (2A-u)}{2A \cdot (B-u)}. \tag{37}$$

Diese Gleichung ist der gewöhnlichen bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung ganz analog. Der Unterschied besteht nur darin, dass hier statt A, d. h. statt der Konzentration des Urstoffes RP_1P_2, die Konzentration der beiden Gruppen P_1 und P_2, also 2A, in Rechnung gestellt wird. Es ist aber noch eine weitere Vereinfachung möglich: nämlich, wenn A und B gleichgesetzt werden, dass heisst, wenn die Substanzen RP_1P_2 und NM in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Dann nimmt die Gleichung (37) folgende noch einfachere, aber wiederum der gewöhnlichen bimole-

kularen Gleichung unter der Bedingung identischer Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe analoge Form an:

$$(38) \qquad k = \frac{u}{t \cdot 2A \; 2(A-u)} = \frac{u}{4 \cdot t \cdot A \cdot (A-u)} .$$

B) Jetzt wollen wir den Fall untersuchen, dass $P_2 = 0$ ist, mit anderen Worten, dass das zweite Zwischenprodukt im Laufe der Verseifung selbst gebildet und weiter zersetzt wird. Experimentell liegt ein solcher Fall bei der Verseifung der Nitrile vor. Hier müssen wir ganz allgemein $k_1 = n \, . \, k_2$ setzen; dabei kann n auch sehr gross sein. Dann können wir die Werte für k in der Gleichung (29) nur mühevoll durch Suchen finden. Um dieses Suchen und Probieren zu erleichtern, hat Jul. Meyer[1]) in seinen mathematischen Untersuchungen eine Methode vorgeschlagen, die darin besteht, dass die Messungen ganz am Anfange des Vorganges gemacht werden, sodass wir A—x noch mit erlaubter Annäherung gleich A setzen dürfen. Dann nimmt die Gleichung $u = x + z$, (wo für z sein Wert aus Gleichung (30) eingesetzt wird) folgende einfache Form an:

$$(39) \qquad x = \frac{n-1}{n-2} \cdot u,$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in die Geschwindigkeitsgleichung und durch darauf folgende Integration bekommen wir schliesslich

$$(40) \quad k_1 = n \cdot k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\frac{n-2}{n-1} \cdot (A-B)} \cdot \ln \frac{B \cdot \left(\frac{n-2}{n-1} \cdot (A-u) \right)}{\frac{n-2}{n-1} \cdot A \cdot (B-u)} .$$

Wenn der Unterschied zwischen beiden Geschwindigkeiten sehr gross ist, ist also n sehr gross, so können wir den Ausdruck $\frac{n-2}{n-1}$ gleich 1 setzen. Dann geht die Gleichung (40) in die gewöhnliche leicht auszuwertende bimolekulare, einstufige Geschwindigkeitsgleichung über.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **67**, 265 (1909).

C) Alle diese Untersuchungen der allgemeinen Gleichung bezogen sich auf Fälle, in denen bimolekulare Reaktionen vorlagen. Wie schon gesagt wurde, verlaufen die Zersetzungen sehr oft so, dass die Veränderung der Konzentration des zweiten Stoffes NM (der in diesem Falle in grossem Ueberschuss vorhanden sein muss), nicht merklich ist. In solchen Fällen liegt ein scheinbar monomolekularer Prozess vor und die Geschwindigkeitsgleichungen nehmen eine einfachere Form an, indem u gleich O gesetzt wird und B als eine zur Geschwindigkeitskonstante k_2 gehörige unveränderliche Grösse betrachtet werden kann.

Wenn wir alles, was bei der mathematischen Behandlung der bimolekularen Prozesse gesagt wurde, im Auge behalten, so können wir dann für die monomolekularen zweistufigen Vorgänge folgende vier Gleichungen aufstellen:

(41) $$x = C_1 + C_2 + z.$$

(42) $$\frac{d(A-x)}{dt} = -k_1(A-x) - k_1'(A-x)$$

oder nach entsprechender Umformung

(42′) $$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_1').(A - x).$$

(43) $$\frac{dC_1}{dt} = k_1.(A - x) - k_2.C_1.$$

(44) $$\frac{dC_2}{dt} = k_1'.(A-x) - k_2'.C_2.$$

Aus der Gleichung (41) haben wir $C_1 + C_2 = x - z$.

Durch Addition der Gleichungen (43) und (44) und Einsetzen des Wertes für die Summe $C_1 + C_2$ erhalten wir

(45) $$\frac{d(x-z)}{dt} = (k_1 + k_1').(A - x) - (k_2 + k_2').(x - z).$$

Addition von (45) und (42) gibt:

(46) $$\frac{d(A-z)}{dt} = -(k_2 + k_2').(x - z).$$

Durch Division der Gleichungen (46) durch die Gleichung (42) ergibt sich

(47) $$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'} \cdot \frac{x-x}{A-x}$$ oder, wenn man $\frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'} = \alpha$ setzt:

(47′) $$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \alpha \cdot \frac{x-z}{A-x}.$$

Diese Gleichung ist mit der Gleichung (18′) vollkommen identisch. Deshalb können wir durch dieselben mathematischen Manipulationen, welche bei der Betrachtung der bimolekularen Reaktion auf den Seiten (12) und (13) angewendet wurden, zu der Gleichung

(48) $$z = A - \frac{\alpha}{\alpha - p} \cdot p - \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \gamma \cdot p^{\alpha}$$

kommen, die der Gleichung (26) auf der Seite (14) entspricht. Wenn wir nun für α, γ und p ihre Werte in die Gleichung (48) einsetzen, so bekommen wir:

(49) $$z = A - \frac{k_2 + k_2'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot (A - x) + \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A^{1 - \frac{k_2 + k_1'}{k_1 + k_1'}} (A - x)^{\frac{k_2 + k^{2'}}{k_1 + k_1'}}.$$

Die Integration der Gleichung (42′) gibt uns:

(50) $$x = A \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_1') \cdot t})$$ und

(51) $$A - x = A \cdot e^{-(k_1 + k_1') \cdot t}.$$

Durch Einsetzen des Wertes für (A—x) in die Gleichung (49) bekommen wir schliesslich:

(52) $$z = A - \frac{k_2 + k_2'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A \cdot e^{-(k_1 + k_1').t} + \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A \cdot e^{-(k_2 + k_2').t}.$$

Das ist die allgemeinste Geschwindigkeitsgleichung für solche monomolekularen Prozesse, bei welchen zwei Stoffe RP_1P_2 und NM miteinander reagieren, Es existieren dabei

folgende Reaktionsbedingungen: Zwei verschiedene Gruppen des ersten Stoffes RP_1P_2, P_1 und P_2, werden mit verschiedenen Geschwindigkeiten k_1 und k_1' zersetzt und liefern dann zwei verschiedene Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M, die wiederum weiter unter Bildung des identischen Endproduktes RM_2 mit verschiedenen Geschwindigkeiten k_2 und k_2' zersetzt werden. Der zweite Stoff NM ist in einem so grossen Ueberschusse vorhanden, dass seine Konzentrationsänderung während des Vorganges nicht merklich ist. In allen für den monomolekularen Prozess hier angeführten Gleichungen bedeutet also x die Menge der zur Zeit t zersetzten Ursubstanz. C_1 und C_2 sind die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen der Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M; A ist dis Anfangskonzentration des Ausgangsstoffes und z die zur Zeit t vorhandene Menge des Endproduktes RM_2. In unserer Gleichung (52) sind die Beziehungen zwischen z und t gegeben, indem t als Exponentialfunktion von z dargestellt ist.

In ihrer allgemeinsten Form hat die Gleichung (52) ein mehr theoretisches Interesse; praktisch kommen aber Bedingungen vor, die die Verhältnisse zwischen A, x, z, und t sehr vereinfachen. Diese vereinfachenden Versuchsbedingungen sind dieselben, welche bei den bimolekularen Prozessen erwäht wurden.

A) Es wird angenommen, dass die Gruppen P_1 und P_2 identisch sind, wodurch $k_1 = k_1'$ und $k_2 = k_2'$ gesetzt werden kann. Wenn wir die Summen $k_1 + k_1'$ und $k_2 + k_2'$ durch K_1 und K_2 bezeichnen, so bekommen wir folgende vereinfachte Gleichungen, aus der Gleichung (42′)

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot (A - x) \qquad (53)$$

und daraus

$$A - x = A \cdot e^{-K_1 t} \qquad (54)$$

$$x = A \cdot (1 - e^{-K_1 t}) \qquad (55)$$

$$A + x = 2A - A \cdot e^{-K_1 t} \qquad (56)$$

und schliesslich nimmt die allgemeine Gleichung (52) folgende einfache Gestalt an:

$$(57) \quad z = A - \frac{K_2}{K_2 - K_1} \cdot A \cdot e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \cdot A \cdot e^{-K_2 t} .$$

Der Betrachtungsweise, welcher wir bei den bimolekularen Prozessen folgten, ganz entsprechend, nehmen wir auch hier als weitere Versuchsbedingung, die vielen untersuchten Vorgängen tatsächlich entspricht, an, dass $K_1 = 2K_2$ ist. Dann geht Gleichung (57) in

$$(58) \quad z = A + A \cdot e^{-2K.t} - 2A \cdot e^{-K.t} \quad \text{über.}$$

Wir wissen aber schon, dass wir, sobald eine solche Annahme gemacht wird, imstande sind, aus der Menge des entwickelten Stickstoffes sowohl die Konzentrationsabnahme des Ausgangsmaterials RP_1P_2, d. h. x, als auch den Konzentrationszuwachs des Endproduktes RM_2 d. h. z, zu bestimmen. Damit wird auch die Summe $(x + z = Q)$ bestimmt. Durch Einsetzen des z-Wertes aus der Gleichung (58) in die Gleichung $(x + z = Q)$ ergibt sich:

$$(59) \quad Q = (A + x) + A \cdot e^{-2K.t} - 2A \cdot e^{-K.t} .$$

Da nnn aber aus Gleichung (56) folgt, dass $A + x = 2A - A \cdot e^{-K_1 t}$ ist so haben wir schliesslich:

$$(60) \quad Q = 2A \cdot (1 - e^{-K_2 t}) \quad \text{und daraus}$$

$$(61) \quad K_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{2A}{2A - Q}$$

was aber die Form einer gewöhnlichen monomolekularen Gleichung ist.

B) In ganz analoger Weise wie bei den bimolekularen Reaktionen stellen wir uns jetzt den Fall vor, dass $P = 0$ ist, d. h. dass das zweite Zwischenprodukt im Laufe der Verseifung erst gebildet und gleichzeitig weiterzersetzt wird. Wie wir schon wissen, liegt ein solcher Fall bei der Verseifung der Nitrile vor. Hier müssen wir ganz allgemein $k_1 = n \cdot k_2$ setzen. Experimentell kann sehr sehr leicht der Fall vorkommen, dass n sehr gross wird, oder mit anderen Worten, dass k_1 verschwindend klein gegenüber k_2 ist, sodass es dem k_2 gegenüber vernachlässigt werden kann. In

diesem Falle bekommen wir aus der Gleichung (57) durch Addition von x und durch das Einsetzen des Wertes für (A + x) aus Gleichung (56):

(62) $$Q = 2A \cdot (1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{oder integriert}$$

(63) $$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{2A}{2A - Q}$$

d. h. die gewöhnliche Form der monomolekularen Geschwindigkeitsgleichung.

In den meisten praktischen Fällen bei den Untersuchungen der stufenweise verlaufenden Reaktionen kommen, wie es schon oft erwährt wurde, Bedingungen vor, bei welchen entweder $k_1 = n \cdot k_2$ (wo n sehr gross ist) oder $k_1 = 2k_2$ ist. In dieser Weise bekommt man praktisch auch bei der Anwendung von gewöhnlichen Geschwindigkeitsgleichungen ziemlich gute Konstanten; das bedeutet aber in keinem Falle, das $k_1 = k_2$ ist. Denn in einem solchen Falle müssten C_1, C_2 und z gleich Null sein, was chemisch unmöglich ist, d. h. es ist unmöglich, dass die Zersetzung auf einer der Zwischensubstanzen RMP_1 oder RMP_2 stehen bleibt. Wir dürfen eben nie vergessen, falls die Rechnungen mit den gewönhlichen einstufigen Geschwindigkeitsgleichungen gute Konstanten ergeben, dass wir es möglicherweise auch mit einer stufenweise verlaufenden Reaktion erster Ordnung zu tun haben können, bei der entweder $k_1 = 2k_2$ oder k_1 verschwindend klein gegenüber k_2 oder umgekehrt ist. Nach dieser allgemeinen theoretischen Untersuchung wollen wir nun zu dem experimentellen Teile übergehen.

Experimenteller Teil.

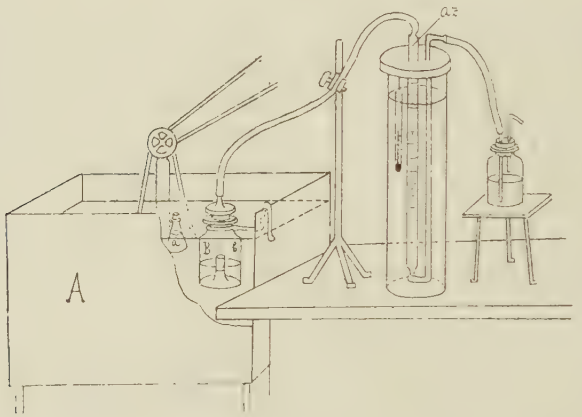
Bei allen Versuchen wurde die von W. Ostwald[1]) vorgeschlagene Methode angewendet. Bei seinen Untersuchungen über die Verseifungsgeschwindigkeit des Acetamids verfuhr W. Ostwald in der Weise, dass er die aus Acetamid entstandenen stickstoffhaltigen Produkte, also das essigsaure Ammonium oder das Ammoniumchlorid, durch Bromlauge zersetzte und das Quantum des so enstandenen Stickstoffs im Azotometer bestimmte. Dabei wurde die von Hüfner entdeckte Tatsache, dass Acetamid durch die Bromlauge nicht zersetzt wird, nochmals geprüft und bestätigt gefnnden. Meine Aufgabe war zuerst, die ganze Methode möglichst präzis und in meinem Falle besonders von der Temperatur unabhängig zu machen.

Die übliche azotometrische Methode besteht wie bekannt darin, dass man die zu untersuchende Substanz und die Bromlauge in einer mit dem Azotometer verbundenen Flasche in irgendwelcher Weise zusammenbringt, die Flasche kräftig schüttelt und die Vergrösserung des Gasvolumens im Azotometer beobachtet. Dabei ist es nötig, den Barometerstand und die Temperatur des das Azotometer umgebenden Mediums (gewöhnlich Wasser) zu wissen und dann das Stickstoffquantum auf 0° und 760 mm Druck zu reduzieren. Bei den Vorübungen und der Prüfung der Methode stellte es sich aber heraus, dass die Konstanz der Temperatur des Gefässes, in dem die Mischung der zu untersuchenden Sub-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 27 S. 1—38.

stanz und der Bromlauge sich befindet, eine sehr grosse Rolle spielt. Deshalb habe ich die ganze Apparatur so modifiziert, dass das Zersetzungsgefäss immer in einem Thermostaten stand. Alle Verseifungen wurden bei den Temperaturen 25° und 18° ausgeführt. Die Zersetzungsflasche des Azotometers befand sich stets in einem Thermostaten von der Temperatur 18°. Selbstverständlich wäre es noch viel besser gewesen, wenn ich über zwei Azotometer hätte verfügen können, je einen für die 18° und für die 25° Versuche. Da mir aber nur ein Azotometer zur Verfügung stand, so musste ich bei den Versuchen über die Verseifung bei 25° einige später zu besprechende Korrekturen einführen.

Die ganze Apparatur war folgende :



In einem grossen Thermostaten A, dessen Temperatur auf 18° gehalten wurde, hing ein Erlenmeyerkölbchen a mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz. Die Zersetzungsflasche B befand sich während des Versuches ebenfalls in der Thermostatenflüssigkeit, so dass ihre Temperatur immer konstant blieb. Ein abgemessenes Quantum der Lösung der zu untersuchenden Substanz wurde aus dem Kölbchen a mittels einer Pipette herausgenommen und in das kleine, auf dem Boden der Zersetzungsflasche aufgeschmolzene Gefäss b eingegossen. In der Zersetzungsflasche

selbst befand sich eine für die Zersetzung genügende Menge von Bromlauge. Da man bei dieser Operation die Zersetzungsflasche B herausnehmen und mit der Hand berühren musste, so veränderte sich ihre Temperatur. Deshalb wurde, nachdem alles für die Zersetzung vorbereitet und die Flasche wieder in den Thermostaten eingetaucht war, stets eine geraume Zeit gewartet, bis das Innere der Flasche die Temperatur der Umgebung, (in diesem Falle die des Thermostaten, also 18°) angenommen hatte. Aus mehreren Versuchen ergab sich, dass für den Fall, dass die zu verseifende Substanz sich auch bei 18° befand, acht bis zehn Minuten nötig und genügend waren, damit keine nachträglichen Volumveränderungen der Gassäule im Azotometer (Az) sich bemerkbar machten. Als Endpunkt der Verseifung wurde in diesem Falle die Zeit angenommen, bei welcher die Zersetzungsflache aus dem Thermostaten herausgenommen und kräftig umgeschüttelt wurde.

Wenn aber die zu untersuchende Substanz bei der Temperatur 25° verseift wurde, waren einige Korrekturen nötig. Erstens waren in diesem Falle für den Temperaturausgleich zwischen dem Inhalte der Zersetzungsflasche und dem Thermostaten nicht zehn, sondern 15 Minuten erforderlich. Zweitens konnte ich in diesem Falle den Augenblick des Schüttelns der Zersetzungsflasche nicht als das Ende der Verseifung betrachten, da die zu zersetzende Flüssigkeit die letzte Viertelstunde sich nicht mehr bei 25°, sondern nur bei 18° befand, bei der die Verseifung langsamer vor sich geht als bei 25°. Eine Korrektur der Zeit hierfür habe ich in diesem Falle in der Weise vorgenommen, dass ich die Temperaturquotienten der Reaktionsgeschwindigkeiten heranzog. Als Mittelwert für eine ganze Reihe von Temperaturquotienten verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten habe ich für 10° Temperaturunterschied die Grösse 2,6 angenommen, d. h. ich setzte voraus, dass

(1). $$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 2{,}6$$ ist.

Da in unserem Falle der Unterschied zwischen den Versuchstemperaturen 25° und 18° gleich 7° ist, so muss mit genügender Annäherung

(2) $$\frac{K_{t+7}}{K_t} = 2{,}6 \times 0{,}7 = 1{,}8$$ sein.

Dementsprechend reduzierte ich die 15 Minuten, welche die zu zersetzende Flüssigkeit im Themostaten mit der 18° Temperatur sich befand, auf die Grösse 15 : 1,8 = 8,3 = 8 Minuten. Hätte die zu verseifende Lösung ihre ursprüngliche Temperatur 25° behalten, so hätte sich also nach 8 Minuten ebensoviel Substanz zersetzt, wie bei 18° nach 15 Minuten. Es mussten also bei jedem Versuche von der im Augenblicke des Schüttelns beobachteten Zeit 7 Minuten abgezogen werden. Eine solche Korrektur war selbstverständlich vorgreifend und sofern unexakt, als sie einen bestimmten Wert für den Temperaturquotienten annahm, während diese Werte für jede Substanz und jede Reaktion etwas verschieden sind und um den Wert 2,6 schwanken. Dass aber diese Korrektur richtig und genügend war, sah ich später aus der guten Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten, die ich bei meinen Verseifungsversuchen bekommen habe.

Weiter ergab sich, dass die Zersetzung durch Bromlauge mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist, sodass die Ablesung des Gasvolums im Azotometer sofort nach dem Schütteln zu falschen Resultaten führen kann. Aus einer Reihe von Beobachtungen habe ich die Zeit von 15 Minuten als nötig und auch genügend festgestellt, damit die Gassäule im Azotometer einer konstante Höhe annimmt. Bei einem noch längeren Abwarten mit dem Ablesen konnte ich öfters eine neue Vergrösserung des Gasvolums im Azotometer beobachten. Diese Volumvergrösserung ist der langsam weiter verseifenden Wirkung der Bromlauge zuzuschreiben. Ausserdem wurde konstatiert, dass das Schütteln der Bromlauge mit der reinen Säure, die zur Verseifung der vorliegenden Substanz dienen sollte, immer

zu einer, wenn auch sehr kleinen, doch merklichen Vergrösserung des Gasvolums im Azotometer führte. Diese Volumvergrösserung war der Stärke der Säure proportional und für eine bestimmte Stärke konstant. Bei meinen Versuchen nahm ich immer 10 ccm der Lösung der zu untersuchenden Substanz und wandte die zur Verseifung dienende Salzsäure nur in zwei Konzentrationen, 1 n und 0,5 n an. Als Mittelwert aus einer Reihe von Versuchen ergab sich 0,30 eventl. 0,15 ccm für je 10 ccm Säure. Diese Grössen wurden also bei allen Versuchen, bei denen Nitrile und Säureamide hydrolysiert wurden, stets von dem beobachteten Stickstoffvolum abgezogen. Bei der alkalischen Verseifung habe ich keine derartigen Volumveränderungen beobachtet.

Der Gang eines jeden Versuches war nun im allgemeinen folgender: eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz, Säureamid oder Nitril, wurde in einem bestimmten Quantum der verseifenden Flüssigkeit, Salzsäure oder Natronlauge von bestimmter Konzentration, die bis zur Temperatur der Verseifung vorgewärmt war, aufgelöst und sofort in einem gut verschlossenen Erlenmeyerkölbchen in den Thermostaten eingesetzt. Nach bestimmten Zeitintervallen, die, je nachdem ob die Verseifung schnell oder langsam vor sich ging, kürzer oder länger waren, wurden 10 ccm der Lösung der in der Verseifung begriffenen Substanz in die Zersetzungsflasche, in welcher sich schon eine genügende Menge Bromlauge befand, hineingebracht. Dann wurde 10, bezw. 15 Minuten gewartet und die Zersetzungsflasche des Azotometers kräftig geschüttelt. Nach einer Viertelstunde wurde die Volumvergrösserung im Azotometer beobachtet. Je nachdem, ob die betreffende Verseifung bei 18° oder 25° oder ob sie sauer oder alkalisch ausgeführt worden war, wurden auch die erforderlichen obenerwähnten Korrekturen angebracht.

Der erste Teil der experimentellen Untersuchung beschäftigt sich mit den einfachen Amiden der organischen Säuren der aliphatischen Reihe. Es wurden im ganzen

6 Amide untersucht: Acetamid, Propionamid, Butyramid Isobutyramid, Valeramid und Kapronamid. Die Präparate wurden von Kahlbaum bezogen. Alle sechs Substanzen wurden auf ihre Schmelzpunkte geprüft und haben sich als genügend rein erwiesen. Nur beim Acetamid schien die Schmelztemperatur nicht ganz konstant zu sein: deshalb wurde das Präparat aus Alkohol und Aether ($^2/_3 + {}^1/_3$) umkristallisiert. Wie gesagt, habe ich die Verseifung in sauren und alkalischen Lösungen ausgeführt und zwar in drei verschiedenen Konzentrationen: zwei Proben wurden verseift in einer annähernd 1-normalen Säure-, bezw. Alkalilösung, bei den Temperaturen 18° und 25°; die dritte Probe verseifte ich bei 25° in einer annähernd 0,5-normalen Lösung von Säure oder Alkali. In dieser Weise wurden mit jedem einzelnen Amid sechs Versuche gemacht: drei in einer sauren, drei in alkalischer Lösung. Da alle meine Versuche nach ein und derselben Methode ausgeführt wurden, so wird es genügen zur Illustration des ganzen experimentellen Verfahrens irgend einen Versuch eingehend zu beschreiben. Als Beispiel möchte ich die Verseifung des Acetamids bei 18° in einer etwa 1-normalen Alkalilösung beschreiben.

Darstellung der Bromlauge: 160 gr Natron wurden in 2000 ccm Wasser gelöst; der Kolben mit dieser Lösung wurde in Eiswasser gestellt, abgekühlt und die Lösung allmählich mit 40 ccm Brom versetzt. Während das Brom aus dem Scheidetrichter in die Flüssigkeit tropfte, wurde der Kolben immerfort kräftig geschüttelt. Die in dieser Weise bereitete Bromlauge wurde stets in einem Eisschranke und in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Nur vor dem Versuche wurden kleine Mengen der Lösung herausgenommen und, wiederum in einer dunklen Flasche in den Thermostaten gebracht und dort auf 18° vorgewärmt.

Die Reaktion der Verseifung ist in diesem Falle folgende:

(3) $$CH_3CONH_2 + NaOH \xrightarrow{k_1} CH_3OONa + NH_3.$$

Im Azotometer wurde nun der Ammoniakstickstoff bestimmt. Die Reaktion selbst ist bimolekular und die Geschwindigkeitskonstante k muss nach der Gleichung:

$$(4) \qquad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{A-B} \cdot \ln \frac{B \cdot (A-x)}{A \cdot (B-x)}$$

berechnet werden. In dieser Gleichung bedeutet t die Zeit, die vom Anfang des Versuches bis zur Ausführung der Stickstoffbestimmung verflossen ist; A ist die Anfangskonzentration (in allen meinen Versuchen immer in Normalitäten angegeben) des Amids; B die Anfangskonzentration des Alkalis, und x die zur Zeit t zersetzte Menge des Amids, wiederum in Normalitäten ausgedrückt.

Es wurde eine ungefähr 1-normale Lösung von Natron gemacht und ihre Normalität durch Titration genau bestimmt. Sie war 0,9448 normal, d. h. es war B = 0,9448. In 200 ccm dieser Lösung, die auf 18° vorgewärmt waren, wurden 1,8029 gr. Acetamid aufgelöst, woraus sich die Anfangskonzentration berechnen lässt. Das Molekulargewicht des Acetamids ist 59,1, die Normalität des gelösten Stoffes ist also gleich

$$(5) \qquad . \; . \; A = (1.8029 \cdot 5) : 58{,}1 = 0{,}15253.$$

Nachdem die Substanz aufgelöst worden war, was fast augenblicklich geschah, wurde die Lösung in ein Erlenmeyerkölbchen hineingegossen, mit einem paraffinierten Korken gut verschlossen und in den Thermostaten hineingebracht. Der Beginn der Verseifung t = 0 wurde von dem Augenblicke des Eintauchens des Kölbchens in den Thermostaten an gemessen.

Der Versuch wurde am 6. December 1911 ausgeführt; das Kölbchen wurde 12 Uhr 30 Min. Nachmittags in den Thermostaten eingetaucht. Die erste Messung des abgespaltenen Stickstoffes wurde um 5 Uhr 10 Minuten Nachmittags ausgeführt, sodass t gleich 4,67 Stunden war. Eine Viertelstunde vor der Messung habe ich 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einer Pipette herausgenommen

und in die Zersetzungsflasche des Azotometers hineingegeben. Der Stand des Meniskus vor dem Schütteln der Zersetzungsflasche war 4,35 ccm; sofort nach dem Schütteln sank er auf 14,6 ccm; dann stieg er wieder allmählich an, um nach einer Viertelstunde einen konstanten Wert zu erreichen; dieses Sinken und Wiedersteigen kann man aus folgender Tabelle ersehen:

Die Zeit nach dem Schütteln in Minuten	Die Gasvolumvergrösserung:
0	10,25
2	9,80
5	9,10
7	7,70
9	6,85
11	5,10
13	5,12
15	5,10

Die Messung des abgespaltenen Stickstoffs wurde bei der Temperatur 17,6° und dem Barometerstand 761 mm gemacht. Um daraus x berechnen zu können, bediente ich mich folgender Formel:

$$(6) \qquad x = (n \cdot 100 \cdot a \frac{M_s}{M_{az}}) : M_s = n \cdot \frac{100a}{M_{az}}$$

wo n die Zahl der ccm, a das Gewicht des Stickstoffs, welcher sich aus 10 ccm der betreffenden Flüssigkeit entwickelt hat, (um dieses Gewicht auf 1 Liter Flüssigkeit umzurechnen, msss man a mit 100 multiplizieren). M_s das Molekulargewicht der Substanz, M_{az} das des Stickstoffs ist. Ein ccm Stickstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,0012505 gr. Die Messung wurde aber bei 17,6° und 761 mm Druck ausgeführt. Die Druckkorrekturen für Feuchtigkeit und Barometerablesung bei der betreffenden Temperatur sind 14,6 und 2,4; also ist a das Gewicht des Stickstoffs bei 17,6° und (761—14,6—2,4) = 744 mm Druck. Aus den Küster'schen Tabellen ergibt sich der Logarithmus a zu 7,06067; aus der Formel (6) ersehen wir, dass

$$\lg x = \lg n + \lg 100 \cdot a - \lg M$$
$$\lg n = \lg 5{,}1 = 0{,}70757$$
$$\lg 100 \cdot a = 9{,}06067$$
$$1 - \lg M = 8{,}85356$$
$$\lg x = \overline{8{,}62180}$$
$$x = 0{,}04186$$ ist.

Nun sind in der Gleichung (4) alle Grössen bekannt. Wenn wir in diese Gleichung die entsprechenden Werte einsetzen, so bekommen wir:

(8) $B - A = -0{,}79227$; $A - x = 0{,}11067$; $B - x = 0{,}90294$

(9) $k = 0{,}0745$.

Bei derselben Verseifung wurden die Stickstoffmengen in folgenden Zeitintervallen gemessen: 1,33; 6,00; 21,92; 26,75 und 43,5 Stunden. Die dabei berechneten Konstanten zeigen vollkommen genügende, gute Konstanz. Denn es wurden folgende k-Werte gefunden:

Stunden	k-Werte	
1,33	0,0739	
4,67	0,0745	
6,00	0,0748	Mittel
21,92	0,0731	0,0739
26,75	0,0734	
43,50	0,0736	

Alle anderen Versuche mit einfachen Amiden wurden in ganz analoger Weise ausgeführt. Eine gute Uebersicht gibt uns folgende tabellarische Zusammenstellung aller dieser Experimente.

Ich stelle dabei alle sauren und alle alkalischen Verseifungen zusammen. Das Isobutyramid stelle ich dabei abseits, da es eigentlich nicht in die systematische Untersuchung aller Amide nach der Zahl der Kohlenstoffatome hineingehört. Aus diesem Grunde habe ich die Verseifung bei 25° nur mit einer Konzentration der Säure, bezw. des Alkalis ausgeführt. Es interessierte mich dabei hauptsächlich nur die Frage, ob die Iso-Stellung einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante ausübt.

Die Verseifung der Amide verläuft nach folgendem allgemeinen Schema:

1. Die Verseifung durch Säure:

$$RCONH_2 + H_2O + HCl = RCOOH + NH_4Cl.$$

2. Die Verseifung durch Alkali;

$$R \cdot CONH_2 + KOH = R \cdot COOK + NH_3.$$

Um möglichst grosse Klarheit zu erreichen, habe ich in den meisten von meinen Tabellen ausführliche Angaben aller experimentellen Ergebnisse gemacht. In der zweiten Kolumne sind die Stunden und Minuten angegeben, zu welchen die Messungen gemacht wurden. Zur Erleichterung der Uebersicht sind in der ersten Kolumne auch die Tage angegeben. Die dritte und vierte mit t, bezw. P. bezeichnete Kolumne, gibt die Temperatur und den Druck an, bei welchem die azotometrischen Beobachtungen ausgeführt wurden. N_2-ccm bedeutet die Zahl der Cubikcentimeter des entwickelten Stickstoffs; x ist die Konzentrationsabnahme der zu untersuchenden Substanz und k die aus den experimentellen Ergebnissen berechnete Geschwindigkeitskonstante. Alle Konstanten sind nach der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung berechnet. In einigen besonderen Fällen aber sind auch die mit der monomolekularen Gleichung berechneten Konstanten angeführt. Diese sind durch k_m gekennzeichnet.

Nach allen angeführten Verseifungstabellen füge ich noch einige Vergleichstabellen hinzu. Aus ihnen können wir sehen, wie erstens die Geschwindigkeitskonstanten sich mit der Zahl der Kohlenstoffatome ändern, zweitens, welche Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der sauren und der alkalischen Verseifung existieren, und drittens, wie sich die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen zu einander verhalten. Es sind auch einige andere Beziehungen aus den Tabellen zu ersehen; jedoch sollen sie erst weiter unten erörtert werden.

Tabelle I.

Acetamid + Säure: 4,508 gr in 500 ccm HCl; A = 0,15255; B = 1,0; t = 18°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k_{bi}	k_m
I.	Anf.	4,15						
II.	9,45	17,5	17,0°	756,6	4,02	0,003005	0,0126	0,0120
	2,45	22,5	18,0°	756,0	4,82	0,03590	0,0122	0,0121
III.	10,00	41,75	14,6°	757	7,31	0,05830	0,0119	0,0142
IV.	11,45	67,5	16,0°	756,5	9,82	0,08130	0,0119	0,0113
V.	10,35	90,33	15,2°	756,5	12,20	0,09831	0,0122	0,0113
VII.	11,15	163,0	16,9°	754	16,0	0,12850	0,0125	0,0113
						M =	0,0122	

Tabelle II A.

Acetamid + Säure; 4,5430 gr in 500 ccm HCl; A = 0,15373; B = 1,0; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf.	9,0					
	12,30	3,5	16°	756	1,76	0,01190	0,02315
II.	1,15	28,25	15°	757	7,48	0,05933	0,02226
	3,30	30,5	16,5°	757	9,35	0,07466	0,02275
III.	6,05	57,08	17,5°	756	13,55	0,10833	0,02288
VI.	8,15	71,25	15,5°	755	14,81	0,11966	0,02286
V.	8,50	98,83	15,0°	755	16,96	0,13320	0,02305
						M =	0,02282

Tabelle II B.

Acetamid + Säure; 5,2003 gr in 500 ccm HCl; A = 0,17615; B = 0,5; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf.	9						
	5,25	8,42	17°	757	1,00	0,00698	0,00987	0,0226
II.	1,25	28,92	17,7°	756	2,90	0,02310	0,00996	0,0228
III.	12,55	51,92	15,5°	756	4,90	0,03921	0,01013	0,0232
VI.	2,50	125,83	15,8°	755	9,55	0,07811	0,01022	0,0234
VIII.	6,20	178,33	17°	755	10,95	0,08932	0,00974	0,0223
XIII.	4,20	295,33	16,1°	754	15,66	0,12743	0,01035	0,0237
						M =	0,010043	0,0230

Tabelle III.

Propionamid + Säure 2,1949 gr in 200 ccm HCl; A = 0,15012; B = 1,0; t = 18°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 10,05						
	11,45	1,67	16,2	752	0,80	0,00409	0,0166
	2,05	4,00	18	752	1,44	0,00927	0,0161
	6,00	6,92	19	752	2,25	0,01576	0,0162
II.	9,20	22,25	16,8	751	6,20	0,04787	0,0170
	1,35	27,50	17,6	751	6,95	0,05320	0,0165
III.	9,45	47,67	17,5	752	10,50	0,08296	0,0170
						M =	0,01655

Tabelle IV A.

Propionamid + Säure: 2,2078 gr in 200 ccm HCl: A = 0,15346; B = 1,0; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 3,15						
	3,50	0,58	18,5°	752	0,60	0,00024	0,0292
	4,30	1,33	10°	752	1,01	0,00566	0,0303
II.	9,40	19,42	16,6°	750,8	8,35	0,06558	0,0298
	1,20	23,08	17,5°	751	9,40	0,07382	0,0296
	3,05	24,83	18°	751	9,95	0,07846	0,0302
III.	8,30	42,25	16,5°	751	13,4	0,10706	0,0303
						M =	0,0299

Tabelle IV B.

Propionamid + Säure: 2,1952 gr in 200 ccm HCl: A = 0,14673; B = 0,5; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 1,0							
	5,25	4,42	18,6°	752	0,66	0,02035	0,01560	0,0299
II.	10,00	21,00	17,5°	750,8	2,57	0,02035	0,01560	0,0298
III.	6,40	53,67	16,7°	750,8	5,55	0,04406	0,01518	0,0290
IV.	3,00	74,00	17,5°	752	7,67	0,06110	0,01570	0,0300
V.	11,15	94,25	18°	751	8,98	0,07150	0,01545	0,0295
VI.	8,45	115,75	18,5°	752	10,22	0,08125	0,01539	0,0294
						M =	0,01555	0,02945

Tabelle V.

Butyramid + Säure; 2,6110 gr in 200 ccm HCl; A = 0,1487; B = 1,0; t = 18°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 8,10						
	8,17	0,13	15,3°	754	0,36	0,00041	0,00716
	12,40	4,50	18°	754	0,90	0,00489	0,00743
II.	9,00	24,83	18°	764,5	3,35	0,02384	0,00755
	3,05	30,92	19,2°	764,5	4,11	0,03077	0,00746
III.	6,20	58,16	17,2°	753	6,60	0,05186	0,00740
V.	11,10	123,00	17,0°	754	10,97	0,08729	0,00741
						M =	0,00740

Tabelle VI A.

Butyramid + Säure; 2,6110 gr in 200 ccm HCl; A = 0,14987; B = 1,0; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 9,00						
	11,15	2,28	15,°	754	0,90	0,00485	0,0147
	5,55	8,92	17°	754,4	2,55	0,01841	0,0149
II.	9,10	24,16	17,8°	764,5	5,8	0,04380	0,0147
	12,15	27,25	18°	764,5	6,65	0,05171	0,0146
III.	3,45	54,75	17,5°	753	10,30	0,08150	0,0150
IV.	10,35	73,58	18°	752	12,30	0,09691	0,0149
						M =	0,0148

Tabelle VI B.

Butyramid + Säure; 2,6103 gr in 200 ccm HCl; A + 0,14987; B = 0,5; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 5							
II.	12,25	19,42	18°	754	1,40	0,01018	0,00735	0,0150
IV.	8,00	63,0	18°	765,5	3,80	0,02972	0,00726	0,0148
V.	7,05	98,08	19,3°	764,5	5,53	0,04357	0,00736	0,0150
VIII.	10,00	161,0	17,5°	753	7,99	0,06287	0,00726	0,0148
X.	8,30	207,5	17,7°	755	9,35	0,07510	0,00733	0,01495
						M =	0,007257	0,01495

Tabelle VII.

Valeramid + Säure; 3,01015 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,14873; B = 1,0; t = 18°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 11,30						
	5,05	5,58	18,5°	732	0,44	0,00118	9,001428
II.	10,15	22,75	15°	732	0,83	0,00427	0,001411
	6,15	30,75	17,5°	732	1,05	0,00604	0,001448
IV.	12,35	73,25	15°	749,4	2,10	0,01463	0,001434
V.	6,10	102,7	16,6°	753	2,75	0,02005	0,001426
VI.	5,05	125,58	15,6°	750	3,25	0,02404	0,001417
						M =	0,001427

Tabelle VIII A.

Valeramid + Säure; 3,01015 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,14873; B = 1,0; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 12,30						
II.	10,00	21,50	16°	732	1,50	0,00957	0,00311
	4,00	27,50	18°	732	1,85	0,01224	0,00317
III.	8,25	43,92	16,5°	740	2,75	0,02215	0,00313
IV.	6,15	77,75	16,3°	749,4	4,20	0,03186	0,00315
V.	10,50	94,33	17°	753	5,20	0,04002	0,00314
VI.	11,20	118,92	16,4°	750	6,00	0,04656	0,00215
						M =	0,00314

Tabelle VIII B.

Valeramid + Säure: 3,8476 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,1901; B = 0,5; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 7,30							
III.	2,40	42,67	17,3°	732	0,92	0,00610	0,00154	0,00307
IV.	9,10	62,16	17,3°	732	1,04	0,00705	0,00154	0,00308
V.	1,10	90,16	16,9°	740	1,72	0,01280	0,00157	0,00330
VII.	4,20	141,33	45,5°	748,3	2,50	0,01925	0,00154	0,00308
VIII.	8,10	157,67	17°	753	2,85	0,02210	0,00160	0,00311
IX.	8,00	180,5	17°	753	3,85	0,03075	0,00155	0,00311
						M =	0,00157	0,00314

Tabelle IX.

Capronamid + Säure; 2,3006 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,9985; B = 1,0; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 4,00						
	6,20	2,33	19,5°	748,3	0,59	0,00233	0,01077
II.	1,15	21,25	16°	753	2,60	0,01888	0,00997
	5,55	25,92	18,5°	753	3,10	0,02233	0,00989
III.	8,35	40,58	15,6°	750	4,35	0,03307	0,01011
V.	5,25	97,42	15,5°	761	7,56	0,06027	0,00985
VII.	12,90	140,83	17°	757	9,25	0,07349	0,00991
						M =	0,01008

Tabelle X A.

Capronamid + Säure; 2,3006 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,09985; B = 1,0; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 12,00						
	1,40	1,67	18°	749	0,65	0,00281	0,01718
II.	8,20	20,42	17,2°	753	3,73	0,02930	0,01735
	2,50	26,83	18,4°	753	4,65	0,03528	0,01700
	6,40	30,67	16°	750,5	6,80	0,05092	0,01723
III.	5,30	77,50	17,7°	756	9,15	0,07230	0,01736
V.	4,00	124,00	17°	757	10,77	0,08600	0,01694
						M =	0,01734

Tabelle X B.

Capronamid + Säure; 2,3013 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,0989; B = 0,5, t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 5,0							
II.	11,35	18,58	17,5°	753	0,41	0,00609	0,00682	0,01745
IV.	10,55	65,92	16,7°	754	2,53	0,01950	0,00675	0,01728
VI.	2,30	117,5	17,6°	756	4,15	0,03271	0,00686	0,01756
VIII.	7,50	170,83	16,8°	756,5	4,76	0,03820	0,00674	0,01726
X.	8,05	207,08	12,5°	760,5	5,82	0,04770	0,00662	0,01694
						M =	0,00663	0,01741

In ganz analoger Weise wurde die alkalische Verseifung der Amide ausgeführt; das allgemeine Schema der bei dieser Verseifung verlaufenden Reaktion ist, wie schon erwähnt wurde, folgendes;

$$R.CONH_2 + KOH = R.COOK + NH_3.$$

Der Prozess muss auch hier bimolekular sein, da der zweite Stoff NM, in unserem Falle KOH, in einer Konzentration angewendet wurde, die nicht viel grösser als die des Amides war.

Tabelle XI.

Acetamid + Alkali; 1,8029 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,15253; B = 0,9448; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k_b	k_m
I.	Anfang	12,30						
	1,50	1,33	16°	761	1,62	0,01343	0,0739	0,0699
	5,10	4,67	17,6°	761	5,10	0,04197	0,0745	0,0696
	6,30	6,00	18,6°	761	6,30	0,05160	0,0748	0,0683
II.	9,25	21,92	16,4°	759	13,9	0,11486	0,0730	0,0679
	3,15	26,75	19°	759	15,0	0,12531	0,0734	0,0661
III.	8,10	43,50	17,5°	756	17,4	0,14230	0,0736	0,0620
						M =	0,0739	

Tabelle XII. A.

Acetamid + Alkali: 1,8029 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,15253; B = 0,9448; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf.	11,45					
	12,35	0,83	15,8°	761	1,85	0,01536	0,1315
	1,55	2,16	16,6°	761	4,35	0,03614	0,1352
	5,55	5,16	17,7°	761	8,45	0,06941	0,1301
	6,15	6,50	19°	761	10,3	0,08419	0,1372
II.	8,40	20,92	16°	759	16,8	0,13900	0,1365
	10,45	23,00	18,2°	759	17,2	0,14220	0,1350
						M =	0,1342

Tabelle XII. B.

Acetamid + Alkali; 1,8035 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,15258; B = 0,5748; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
	Anf. 8,0							
I.	10,00	1,33	16,2	°761	1,70	0,01409	0,0780	0,1287
	3,00	4,25	17,2°	761	5,0	0,04107	0,0807	0,1332
	5,35	6,83	19,40°	761	7,15	0,05829	0,0783	0,1292
II.	7,05	21,83	16,6°	759	14,0	0,11582	0,0788	0,1300
III.	10,50	30,83	19°	759	15,62	0,12751	0,0788	0,1300
IV.	5,20	48,08	18,2°	756	17,50	0,14570	0,0781	0,1289
							M = 0,0788	0,1300

Tabelle XIII.

Propionamid + Alkali; 2,1955 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,15017; B = 0,9448; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
	Anf. 11,00						
	12,15	1,25	16,7°	750	1,55	0,01256	0,0745
I.	1,45	2,75	18°	750	3,85	0,02618	0,0748
	5,00	6,00	19,2°	750	6,30	0,05047	0,0743
	5,55	6,92	20°	750	7,05	0,05627	0,0742
II.	11,20	24,33	17°	754	14,56	0,11910	0,0745
III.	3,40	52,67	17,2°	753	17,7	0,14450	0,0744
							M = 0,0744

Tabelle XIV. A.

Propionamid + Alkali: 2,1955 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,15017; B = 0,9448; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
	Anf. 11,35						
	12,30	0,92	16,2°	750	2,0	0,01625	0,1357
I.	1,50	0,25	18°	750	4,55	0,03666	0,1342
	4,55	5,33	19,0°	750	9,0	0,07216	0,1375
	6,15	6,67	20,0°	750	10,06	0,0×458	0,1372
II.	8,55	21,33	17,3°	754	17,0	0,13890	0,1369
							M = 0,1353

Tabelle XIV. B.

Propionamid + Alkali; 2,1955 gr in 200 ccm KOK:
A = 0,15017; B = 0,5748; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf.	1,0						
	4,10	3,16	17,0°	750	1,75	0,01413	0,0704	0,1331
	6,20	5,33	18,2°	750	3,30	0,02656	0,0731	0,1382
II.	9,20	20,16	20,0°	750	10,10	0,08060	0,0723	0,1367
III.	2,35	49,58	17,1°	754	13,85	0,12450	0,0723	0,1366
V.	8,30	48,42	16,8°	759	17,65	0,14589	0,0721	0,1363
							M = 0,0720	0,1364

Tabelle XV.

Butyramid + Alkali; 2,6111 gr in 200 ccm KOH; A = 0,1499;
B = 0,9448; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf.	9,00					
	10,00	1,00	16,4°	753	0,45	0,00368	0,02633
	12,35	3,58	17,5°	753	1,55	0,01263	0,02555
	6,20	9,16	19,1°	753	3,00	0,02426	0,01515
II.	1,15	28,25	16,6°	753,5	8,80	0,07247	0,02589
III.	9,15	48,25	16,7°	759	12,08	0,09990	0,02572
	2,30	53,50	18,8°	759	13,00	0,10531	0,02572
							M = 0,02572

Tabelle XVI. A.

Butyramid + Alkali; 2,6111 gr in 200 ccm KOH; A = 0,1499;
B = 0,9448; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf.	8,00					
	8,55	0,92	16,4°	753	0,80	0,00655	0,05157
	10,55	2,92	17,4°	753	2,40	0,01957	0,05126
	11,15	3,25	18,2°	753	3,60	0,02584	0,05197
	2,05	6,08	19°	753	4,71	0,03787	0,05179
	3,40	7,67	19,7°	753	5,70	0,04598	0,05178
II.	9,30	25,5	16,6°	753	12,60	0,10315	0,05172
							M = 0,05168

Tabelle XVI. B.

Butyramid + Alkali; 2,6115 gr in 200 ccm KOH; A = 0,14991; B = 0,5748; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 9,0							
	11,10	2,16	16,7°	753	0,71	0,00573	0,03091	0,05101
	2,30	5,5	17,8°	753	1,70	0,01382	0,03103	0,0512
	7,35	10,58	19,3°	753	3,05	0,02522	0,03107	0,05127
II.	8,15	23,25	20°	753	6,11	0,04921	0,03121	0,05149
III.	9,35	48,58	16,6°	753,5	10,06	0,08235	0,03114	0,05138
IV.	1,25	76,42	17,1°	754	12,90	0,10551	0,03122	0,0515
							M = 0,03109	0,05130

Tabelle XVII.

Valeramid + Alkali; 3,0206 gr in 200 ccm KOH; A = 0,14924; B = 09435; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 2,00						
	6,30	4,50	16,4°	757	0,32	0,00264	0,004213
II.	5,40	27,67	16,6°	754	1,90	0,01556	0,004253
III.	8,20	42,33	17,9°	755	2,75	0,02256	0,004191
	1,15	47,25	16,7°	755	3,08	0,02512	0,004155
IV.	4,05	74,08	16,7°	759	4,55	0,03725	0,004167
VI.	9,00	115,0	17°	761	6,95	0,05734	0,004205
							M = 0,004197

Tabelle XVIII. A.

Valeramid + Alkali; 3,0206 gr in 200 ccm KOH; A = 0,14924; B = 0,9435; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 10,00						
	12,05	2,08	16,8°	753,5	0,30	0,00245	0,008446
	1,30	3,50	17,7°	753,5	0,50	0,00407	0,008386
II.	11,00	25,00	17,5°	753	3,25	0,02652	0,008416
III.	9,30	47,50	16,8°	754	5,55	0,04544	0,008315
V.	9,25	95,42	17,2°	755	9,35	0,07653	0,008389
VII.	9,30	143,5	17°	759	11,89	0,00789	0,008400
							M. = 0,008348

Tabelle XVIII. B.

Valeramid + Alkali; 3,0206 gr in 200 ccm KOH:
A = 0,14923; B = 0,573; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 10,0							
	2,40	4,67	17,8°	753	0,25	0,00203	0,00505	0.00833
	6,40	8,67	20,0°	753	0,45	0,00141	0,00509	0.00840
II.	3,40	31,67	17,5°	754	1,60	0,01306	0,00512	0,00844
V.	2,05	100,08	19,2°	756	4,00	0,02850	0,00508	0,00837
VIII.	8,00	165,82	18°	755	5,13	0,04372	0,00504	0,00832
							M = 0,00506	0,00837

Tabelle XIX.

Capronamid + Alkali; 2,3007 gr in 200 ccm KOH:
A = 0,09986; B = 0,9435; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 12,00						
	2,00	2,00	18,5°	754	0,55	0,00453	0,02469
	3,00	3,00	18°	754	0,91	0,00741	0,02421
II.	2,05	26,08	17,6°	749	5,45	0,04419	0,02430
	6,05	28,08	17,7°	749	5,75	0,04659	0,02443
III.	8,10	44,16	16,2°	745	7,71	0,06230	0,02442
	3,15	51,25	15,6°	745	8,35	0,06759	0,02440
						M =	0,02442

Tabelle XX. A.

Capronamid + Alkali; 2,3007 gr in 200 ccm KOH:
A = 0,09986; B = 0,9435; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 1,10						
	2,15	1,08	17°	754	0,55	0,00444	0,04447
	4,55	3,75	18,5°	754	1,75	0,01421	0,04367
II.	8,00	18,83	17°	754	6,53	0,05342	0,04453
	7,00	29,83	17,9°	755	8,55	0,06933	0,04406
III.	6,25	53,25	18,7°	757	10,70	0,08730	0,04409
						M =	0,04416

Tabelle XX. B.

Capronamid + Alkali; 2,3007 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,09986; B = 0,573; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 9,0							
	11,45	2,75	16,0°	754	0,50	0,00411	0,02669	0,04403
	3,35	6,58	17,1°	754	1,18	0,00965	0,02592	0,04442
II.	11,20	26,33	17,5°	754	3,93	0,03210	0,02653	0,04376
IV.	9,15	48,25	17,8°	755	5,33	0,04350	0,02680	0,04422
	6,45	57,75	19,2°	760,5	6,98	0,05659	0,02679	0,04420
V.	9,05	72,08	17,9°	757	7,78	0,06372	0,02649	0,04370
							M = 0,0267	0,04409

Ehe wir zur Diskussion der in den Tabellen enthaltenen Ergebnisse übergehen, will ich die Tabellen, welche die Resultate der Versuche mit Isobutyramid enthalten, angeben. Bei dieser Substanz war der Hauptzweck der Untersuchung, zu sehen, ob die Konstitution des Amids einen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k ausübt. Deshalb wurden nur die Temperaturen und nicht die Konzentrationen der Säure und des Alkalis variiert. Es zeigte sich dabei, dass das Isoamid durch die Säure schneller als das betreffende Normal-amid, durch Alkali dagegen langsamer als das Normal-amid verseift wird. Ueberhaupt unterscheiden sich, wie wir später sehen werden, die Konstanten für die Säure- und Alkali-Verseifung merkwürdigerweise sehr wenig voneinander: diese Eigenschaft ist also beim Isobutyramid noch mehr ausgesprochen.

Tabelle XXI.

Isobutyramid + Säure; 2,6048 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,14952; B = 1,0; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
	Anf. 10,00						
I.	11,10	1,16	17,4°	748,3	0,5	0,00162	0,00938
	1,30	3,50	18,7°	748,5	0,91	0,00482	0,00939
	4,30	6,50	19,0°	748,5	1,47	0,00940	0,00940
II.	2,00	28,00	17,6°	749,4	4,45	0,03363	0,00936
	4,40	20,67	19,5°	749,4	4,90	0,03694	0,00943
III.	2,35	52,58	16,5°	740	8,30	0,05702	0,00937
							M = 0,00939

Tabelle XXII.

Isobutyramid + Säure; 2,6048 gr in 200 ccm HCl;
A = 0,14952; B = 1,0; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
	Anf. 9,00						
I.	10,45	1,50	18°	748,3	0,90	0,00485	0,02206
	2,25	5,16	18,7°	748,3	2,31	0,01605	0,02219
	3,20	6,08	19,2°	749,2	2,60	0,01839	0,02180
II.	9,15	24,0	17,6°	749,4	7,75	0,05792	0,02108
	2,30	31,25	18,5°	749,5	9,20	0,07033	0,02116
III.	1,30	52,25	17,4°	753	12,40	0,09862	0,02190
							M = 0,02169

Tabelle XXIII.

Isobutyramid + Alkali; 2,6111 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,1499; B = 0,9435; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
	Anf. 1,00						
I.	2,25	1,42	17,4°	753,5	1,20	0,00979	0,05529
	6,15	5,25	19°	753,5	3,70	0,02996	0,04580
II.	12,15	23,25	16,6°	754	10,80	0,08846	0,04611
III.	2,35	49,58	16,6°	754	15,7	0,12860	0,04593
IV.	9,00	68,00	17,8°	749,4	17,15	0,13891	0,04572
							M = 0,04577

Tabelle XXIV.

Isobutyramid + Alkali; 2,6111 gr in 200 ccm KOH:
A = 0,1499; B = 0,9448; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
	Anf.	11,45					
I.	1,15	1,50	17,4°	753,5	0,60	0,00489	0,02350
	2,40	2,92	18°	753,5	1,20	0,00976	0,02451
	5,40	5,92	20°	753,5	2,25	0,01813	0,02330
II.	10,35	22,83	16,6°	754	7,25	0,05937	0,02422
III.	8,40	44,92	17,7°	749,4	10,55	0,08550	0,02408
IV.	12,40	72,92	16,8°	745	14,60	0,11751	0,02396
							M = 0,02396

Obwohl aus dem Reaktionsschema und aus den experimentellen Bedingungen der Verseifung von Amiden schon klar hervorgeht, dass diese Verseifung einen bimolekularen Vorgang darstellt, wurde die Richtigkeit einer solchen Annahme auch noch speziell geprüft. Dazu dienten alle Verseifungen, die bei 25°, aber mit zwei verschiedenen Konzentrationen von Säure, bezw. Alkali ausgeführt worden waren. Alle Tabellen, die sich auf Verseifungen bei 25° beziehen, sind bei denselben Amiden durch dieselbe Nummer aber durch verschiedene Buchstaben A und B bezeichnet. Wenn man irgend zwei mit derselben Nummer bezeichnete Tabellen A und B mit einander vergleicht, so sieht man leicht, dass die verschiedenen Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe auch verschiedene Geschwindigkeitskonstanten liefern, was nicht der Fall wäre, wenn wir es mit einer monomolekularen Reaktion zu tun hätten, da die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von der Konzentration unabhängig ist. In der letzten Kolumne der B-Tabellen sind $k_{red.}$-Werte angegeben; das sind die Geschwindigkeitskonstanten, die auf die Konzentrationsverhältnisse umgerechnet sind, welche in den entsprechenden A-Tabellen benützt wurden. Man sieht, dass die beiden k-Werte in den Tabellen A und B sehr gut miteinander übereinstimmen. Die letzten Kolumnen

der Tabellen I und XI enthalten die k_m-Werte, die mit Hilfe einer monomolekularen Gleichung ausgerechnet wurden. Man sieht gleich, dass die Konstanz dieser k_m-Werte eine sehr schlechte ist. In der Tabelle XI weisen die k_m sogar einen Gang auf. Alles das beweist die Richtigkeit unserer Annahme, dass wir es bei unseren Versuchen mit einem bimolekularen Prozesse zu tun haben. Um alle Beziehungen welche in den angeführten Tabellen enthalten sind, noch anschaulicher zu machen, füge ich noch zwei Tabellen hinzu, die eine Zusammenfassung alles früher Gesagten darbieten: hier bedeuten: k_a alle Mittelwerte aus den A-Tabellen, k_b dieselben Werte aus den B-Tabellen. Der Temperaturquotient ist, wie üblich für je 10° berechnet.

Tabelle XXV.

Substanz + Säure.

Temperatur d. Verseifung 25°				Temperaturquotient	Temp. d. Verseifg. 18°	
Substanz	k_a	k_b red.	k_m =		k	Substanz
Acetamid	0,02282	0,02300	0,02291	2,68	0,01220	Acetamid
Propionamid	0,02990	0,02945	0,02967	2,55	0,01655	Propionamid
Butyramid	0,01480	0,01494	0,01488	2,88	0,00740	Butyramid
Iso-but-amid	0,02169	0,02140	0,02159	3,29	0,00989	Iso-but-amid
Valeramid	0,003160	0,003138	0,003149	3,19	0,001427	Valeramid
Capronamid	0,01734	0,01741	0,01737	2,52	0,01008	Capronamid

Tabelle XXVI.

Substanz + Alkali,

Temperatur d. Verseifung 25°				Temperaturquotient	Temp. d. Verseifg. 18°	
Substanz	k_a	k_b red.	k_m =		k	Substanz
Acetamid	0,1342	0,1300	0,1321	2,55	0,0739	Acetamid
Propionamid	0,1353	0,1364	0,1358	2,61	0,0744	Propionamid
Butyramid	0,05168	0,5130	0,05149	2,86	0,02572	Butyramid
Iso-but-amid	0,04577	0,04957	0,04587	2,18	0,02396	Iso-but-amid
Valeramid	0,00835	0,00837	0,00836	2,85	0,004197	Valeramid
Capronamid	0,04416	0,04409	0,04417	2,59	0,02441	Capronamid

Wie man aus den Tabellen XXV und XXVI sieht, schwanken die Temperaturquotienten der untersuchten Amide

um den von den meisten anderen Forschern angegebenen Wert 2,6. Wenn man die k-Werte für alle untersuchten Amide miteinander vergleicht, so sieht man, dass hier keine bestimmte Regelmässigkeit vorhanden ist. Ganz ausserordentlich langsam wird das Valeramid verseift

Wenn wir die Verseifung der Amide mit derjenigen der Ester vergleichen, so scheint die Tatsache besonders merkwürdig zu sein, dass der Unterschied zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit durch Hydroxyl- und durch Wasserstoffionen hier bei den Amiden äusserst minimal ist. Aus der weiter unten angeführten Tabelle XXVII ersieht man, dass das Verhältnis zwischen $k_{al.}$ und $k_{sr.}$, d. h. zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen und der sauren Verseifung nicht den Wert 6,057 übersteigt. Wenn wir uns daran erinnern, dass dasselbe Verhältnis bei den Estern etwa den Wert 3500 hat, so sehen wir, welcher gewaltige Unterschied zwischen Estern und Amiden in ihrem chemischen Verhalten gegen Säuren und Alkali vorliegt.

Tabelle XXVII.

Substanzen	$t = 18^0$	$t = 25^0$
Acetamid	6,057	5,766
Propionamid	4,495	4,577
Butyramid	3,477	3,456
Isobutyramid	2,552	2,125
Valeramid	2,941	2,655
Capronamid	2,416	2,485

Dieselbe Tabelle XXVII zeigt uns auch, dass das Verhältnis $(k_{al}) : (k_{sr.})$ bei niedrigeren Temperaturen grösser ist als bei den höheren. Theoretisch kann diese Tatsache in der Weise erklärt werden, dass bei der höheren Temperatur die Anzahl der Zusammenstösse der einzelnen Moleküle erhöht wird und dadurch vielleicht die rein chemischen Eigenschaften der Moleküle mehr in den Hintergrund treten.

Jetzt gehen wir zur Verseifung der Nitrile über. Die Nitrile zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Salzsäure von der Konzentration, welche für die Verseifung von Amiden verwendet wurde, nicht merklich verseift werden konnte. Es wurde auch eine höhere Salzsäure-Konzentration für die Verseifung von Nitrilen genommen: doch auch in diesem Falle und zwar selbst nach sehr langem Verbleiben der Flüssigkeit im Thermostaten war keine Stickstoffentwicklung im Azotometer zu bemerken. Deshalb wurden die Verseifungen der Nitrile nur in alkalischen Lösungen ausgeführt. Im übrigen blieb das ganze experimentelle Verfahren dasselbe wie bei den Amiden.

Aus den weiter unten angeführten Tabellen XXVIII bis XXXI B ersehen wir, dass auch hier die mit Hilfe der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichungen ausgerechneten Konstanten eine gute Konstanz aufweisen. In dem theoretischen Teile haben wir aber schon gesagt, dass hier der Fall vorliegt, bei dem $P_2 = 0$ ist, bei dem also das zweite Zwischenprodukt im Laufe der Reaktion gebildet und wieder weiter zersetzt wird. In diesem Falle muss $k_1 = n \cdot k_2$ sein, wo $n \gtrless 2$ ist. Wenn aber die Rechnung mit der gewöhnlichen einstufigen Geschwindigkeitsgleichung uns doch eine gute Konstanz für die k-Werte liefert, so kann das nur dadurch erklärt werden, dass hier n kleiner als 1 ist, d. h. dass hier die erste Phase der Verseifung der zweiten Phase gegenüber äusserst schnell verläuft, sodass für uns nur die zweite Phase praktisch messbar ist.

Tabelle XXVIII.

Acetonitril + Alkali; 2,0701 gr in 250 ccm KOH;
A = 0,20146; B = 1,0542; t = 18°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 7,0						
II.	12,30	17,5	17,5°	755	1,15	0,00938	0,00260
	2,25	19,42	18°	754	1,30	0,01058	0,00265
III.	8,00	37,00	17,8°	751	2,40	0,01947	0,00260
	5,55	46,92	19,6°	751	3,00	0,02412	0,00261
V.	6,30	95,50	17,7°	756	5,70	0,04666	0,00270
VI.	11,05	160,08	16,7°	755	7,75	0,06358	0,00265
						M =	0,00265

Tabelle XXIX. A.

Acetonitril + Alkali; 2,0701 gr in 250 ccm KOH;
A = 0,20146; B = 1,0542; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 10,00						
	1,00	3,00	20°	752	0,45	0,00362	0,00578
II.	3,40	29,67	17,8°	749,5	4,02	0,03256	0,00573
III.	8,00	46,00	18°	751	5,90	0,04781	0,00567
	6,55	56,92	20,2°	751	7,25	0,05813	0,00579
IV.	10,40	72,67	18,2°	753	8,55	0,06945	0,00572
	5,00	79,00	19°	753	9,20	0,07444	0,00576
						M =	0,00576

Tabelle XXIX B.

Acetonitril + Alkali; 1,6530 gr in 200 ccm KOH;
A = 0,1953; B = 0,5271; t = 25°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
I.	Anf. 8,0							
II.	6,45	34,75	18,5°	749,5	1,40	0,01130	0,00329	0,90571
IV.	10,25	74,42	18°	751	2,85	0,02309	0,00329	0,00571
	4,30	80,5	20°	751	3,10	0,02416	0,00326	0,00567
VI.	4,55	128,92	18,5°	753	4,60	0,03730	0,00323	0,00563
	7,30	131,5	19,5°	753	4,75	0,03835	0,00329	0,00571
XI.	9,0	241	16,6°	754	7,61	0,06250	0,00332	0,00564
						M =	0,00327	0,00569

Tabelle XXX.

Propionitril + Alkali; 3,6045 gr in 370 ccm KOH;
A = 0,1768; B = 1,1192; t = 18°.

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 11,05						
II.	11,25	24,33	17°	757	2,45	0,02013	0,00420
	2,20	27,25	17,3°	757	2,70	0,02210	0,00415
III.	10,55	47,83	18,5°	750	4,55	0,03658	0,00412
V.	2,45	99,67	16°	750	8,40	0,06881	0,00427
VI.	4,05	125,0	17°	759	9,70	0,08009	0,00420
VIII.	9,00	165,92	19°	762	11,25	0,09106	0,00419
						M =	0,004184

Tabelle XXXI. A.

Propionitril + Alkali; 3,6045 gr in 370 ccm KOH;
A = 0,1768; B = 1,1192; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k
I.	Anf. 9,00						
II.	9,10	24,16	17,5°	757	4,75	0,03892	0,00897
	3,55	30,92	20,4°	757	6,00	0,04849	0,00893
III.	9,10	48,16	18,2°	750	8,55	0,06882	0,00887
V.	10,50	97,83	16,3°	752	13,50	0,11043	0,00889
VI.	5,25	128,42	19,5°	754	15,75	0,12732	0,00892
VII.	11,15	146,25	21°	755	16,65	0,13444	0,00882
						M =	0,00888

Tabelle XXXI. B.

Propionitril + Alkali; 1,8023 gr in 190 ccm KOH:
A = 0,17210; B = 0,5960; t = 25°

Tage	Std.	Zeit	t	p	N-ccm	x	k	$k_{red.}$
	Anf. 2,0							
	11,0	21,0	17,5°	756	1,14	0,00935	0,00455	0,00887
	4,20	50,33	20,7°	757	2,65	0,02139	0,00452	0,00882
	11,55	93,92	17°	754	4,58	0,03731	0,00453	0,00882
	8,40	138,75	17°	754	6,31	0,05162	0,00453	0,00883
	1,45	191,75	19,2°	752	8,22	0,06630	0,00454	0,00885
	5,35	243,58	18,4°	749	9,10	0,07350	0,00453	0,00884
						M =	0,00453	0,00884

Aus diesen Tabellen ersieht man auch, dass hier, genau so wie bei den Amiden, ein bimolekularer Prozess vorliegt. Die Werte für $k_{red.}$ in den Tabellen XXIX (B) und XXXI (B) stimmen mit denen für k in den Tabellen XXIX (A) und XXXI (A) sehr gut überein. Daraus geht hervor, dass bei Nitrilen nur die Amidverseifunggeschwindigkeit bestimmend ist. Für beide untersuchte Nitrile füge ich noch eine kleine Uebersichtstabelle hinzu, aus welcher man ersehen kann, dass die Temperaturquotienten auch hier ziemlich nahe dem Mittelwerte 2,6 liegen.

Tabelle XXXII.

Temperatur d. Verseifung 25°				Temperaturquotient	Temp. d. Verseifg. 18°	
Substanz	k_a	k_b	k_m		k	Substanz
Acetonitril	0,00575	0,00569	0,00572	3,08	0,00265	Acetonitril
Propionitril	0,00888	0,00884	0,00886	3,03	0,004184	Propionitril

Der dritte Teil der experimentellen Untersuchung beschäftigt sich mit der Verseifung von Säureamiden zweibasischer Säuren, nämlich mit der Verseifung von Malonamid und Succinamid. Leider konnten hier die Versuche aus Mangel an geeignetem Material nicht so ausführlich gemacht werden. Dazu kam auch eine neue Schwierigkeit, dass nämlich das Succinamid im Wasser sehr schwer löslich ist. Deshalb konnte ich es nur in sehr schwachen Konzentrationen verseifen. Da auch die Geschwindigkeitskonstanten bei diesen beiden Amiden nicht gross sind, so gaben die einzelnen Messungen sehr kleine Stickstoffmengen ; dadurch wurde die Genauigkeit der Beobachtungen beträchtlich vermindert. Wie wir aber aus folgenden Tabellen ersehen werden, liegt bei der Verseifung dieser beiden Amide ein ganz besonderer Fall vor. Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen keine Konstanz mehr, sondern weisen einen Gang auf, indem die k-Werte sich zimlich schnell verkleinern.

Malonamid + Säure; 3,8276 gr in 250 ccm HCl:
A = 0,14993; B = 1; t = 18°

Zeit	x	k_m	k_b
3,83	0,00570	0,01013	0,01017
6,08	0,00668	0,00751	0,00753
21,58	0,01846	0,00611	0,00617
29,00	0,02019	0,00493	0,00504
47,00	0,03178	0,00522	0,00548

Malonamid + Säure; 3,8276 gr. in 250 ccm HCl:
A = 0,14993; B = 1; t = 25°

Zeit	x	k_m	k_b
1,00	0,00429	0,02915	0,02904
4,50	0,01256	0,01901	0,01961
2,10	0,02977	0,01055	0,01247
27,16	0,03977	0,01130	0,01159
47,25	0,05651	0,00994	0,00103

Malonamid + Alkali: 3,9642 gr in 250 ccm KOH;
A = 0,15535; B = 0,2302; t = 18°

Zeit	x	k_m	k_b
3,42	0,03304	0,07015	0,3320
5,00	0,03907	0,05693	0,2770
21,92	0,06714	0,02583	0,1349
27,59	0,07053	0,02198	0,1165
46,75	0,07487	0,01427	0,0833

Malonamid + Alkali: 3,8642 gr in 250 ccm KOH:
A = 0,15535; B = 0,2302; t = 25°

Zeit	x	k_m	k_b
2.92	0,04079	0,1043	0,5012
4,67	0,04904	0,08123	0,3998
21,33	0,07347	0,03002	0,1603
23,92	0,07510	0,02761	0,1484
28,92	0,07669	0,02358	0,1278

Tabelle XXXVIII.

Succinamid + Säure; 1,4981 gr in 280 ccm HCl:
A = 0,04604; B = t = 25°.

Zeit	x	k
4,25	0,01072	0,0445
24	0,02035	0,0175
28,16	0,02195	0,0166
33	0,02365	0,0157
61,75	0,03304	0,0151
99,25	0,04002	0,0149

Tabelle XXXIX.

Succinamid + Alkali; 2,2175 gr in 250 ccm KOH;
A = 0,03825; B = 0,3355; t = 18°

Zeit	x	k
1,58	0,01316	0,813
6,42	0,01800	0,304
24,92	0,0L173	0,106
47,43	0,02998	0,102
80,92	0,03513	0,0994

Tabelle XXXX.

Succinamid + Alkali; 2,2175 gr in 250 ccm KOH;
A = 0,03825; B = 0,3355; t = 25°

Zeit	x	k
1,33	0,01421	1,0596
5,42	0,01922	0,3968
7,16	0,02055	0,332
24,00	0,02550	0,146
29,96	0,02591	0,121
48	0,03084	0,108

Dies weist darauf hin, dass hier entweder k_1 nicht gleich $2k_2$ gesetzt werden darf, oder dass hier die Reaktion nicht glatt und rein verläuft, sondern durch andere Nebenreaktionen gestört und maskiert ist. Im letzteren Falle kommt

es sehr oft vor, dass die Verseifung nur in ihrer ersten Hälfte unrein und gestört, in der zweiten Hälfte aber normal und rein verläuft, sodass die k-Werte erst gegen Ende des Versuches eine gute Konstanz zeigen. Wie die Tabellen XXXXI und XXXXII zeigen, habe ich die Bestimmung des Stickstoffs erst nahe am Ende des Vorganges ausgeführt, sodass die x-Werte den A-Werten fast gleich wurden. Doch ist es auch in diesem Falle unmöglich, genügend gute Konstanten zu bekommen. Dagegen zeigten sie auch hier einen ausgesprochenen Gang. Daraus kann man nur den Schluss ziehen, dass bei dem Malonamid und Succinamid im allgemeinen $k_1 = n \cdot k_2$ ist, wo n eine vorläufig nicht weiter bestimmbare Grösse ist. Die merkwürdige Tatsache, dass die beiden Amidogruppen trotz ihrer vollkommenen Identität und trotz ihrer symmetrischen Lage im Molekül doch mit verschiedenen Geschwindigkeiten verseift werden, lässt sich leicht bei der alkalischen Verseifung durch dieselbe Hypothese erklären, welche Jul. Meyer für die alkalische Verseifung der Diester aufgestellt hat. Wenn wir uns nämlich vorstellen, dass die erste Amidogruppe abgespalten ist, so haben wir in der Lösung als Zwischenprodukt hauptsächlich das Jon $R\langle^{COO'}_{CONH_2}$, welches eine negative Ladung trägt. Die weitere Reaktion lässt sich folgendermassen schematisieren:

$$R\langle^{COO'}_{CONH_2} + OH' \longrightarrow R\langle^{COO'}_{COO'} + NH_3.$$

Man sieht leicht, dass das negativ geladene hydrolysierende Hydroxylion OH' von dem ebenfalls negativ geladenen Jon $R\langle^{COO'}_{CONH_2}$ abgestossen wird; deshalb wird die Zahl der Zusammenstösse vermindert. Daraus folgt, das $k_2 < k_1$ sein muss. Nach dieser Theorie müssen die Zwischenprodukte, bei denen die Gruppen COO' und $CONH_2$ näher aneinander liegen, einen kleineren k_2-Wert haben als diejenigen, bei denen die Entfernung zwischen der COO' und

$CONH_2$-Gruppe grösser ist. In der Tat können wir aus den Tabellen ersehen, dass das Malonamid unter denselben Reaktionsbedingungen langsamer verseift wird als das Succinamid. Bei der sauren Verseifung müssen einige hypothetische Voraussetzungen gemacht werden, um die Ungleichheit der beiden k-Werte genügend zu erklären. Man kann annehmen, dass von dem Zwischenprodukte nur der dissoziierte Teil, also das Anion in Reaktion treten kann; dann müssen die Verhältnisse hier umgekehrt wie bei der alkalischen Verseifung sein, da hier das positiv geladene Wasserstoffion verseifend wirkt und von dem Anion angezogen wird. Hier muss also $k_1 < k_2$ sein. Daraus können wir den Schluss ziehen, dass bei der sauren Verseifung das Malonamid schneller als das Succinamid verseift wird. Aus den Ergebnissen der sauren Verseifung geht dies nicht völlig klar hervor. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Succinamid wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht unter denselben Konzentrationsbedingungen wie das Malonamid verseift werden konnte.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen über die saure und über die alkalische Verseifung von Säureamiden der ein- und zweibasischen Säuren und von Nitrilen können in folgender Weise zusammengefasst werden.

Es wurden ganz allgemeine Formeln für jede stufenweise verlaufende Reaktion zwischen zwei Stoffen, von denen die eine zwei nicht identische Gruppen P_1 und P_2 enthält, entwickelt. Es wurde dann gezeigt, dass diese allgemeinen Formeln für einzelne praktisch vorkommende Fälle sich leicht vereinfachen lassen und zu denselben Gleichungen führen, welche Jul. Meyer in seinen mathematischen Untersuchungen über die Verseifung von Diestern aufgefunden hat. Diese Uebereinstimmung der Resultate beider Untersuchungen, die von ganz verschiedenen Anfangsbedingungen ausgehen, zeigte, dass alle unsere theoretischen Anschauungen richtig sind.

Experimentell wurden sechs einfache Säureamide verseift. Es wurde dabei gefunden, dass alle diese Amide die merkwürdige Eigenschaft zeigen, dass der Unterschied in der Geschwindigkeit in der sauren und der alkalischen Verseifung verhältnismässig sehr gering ist. Er beträgt etwa den Wert 6, während bei den von Jul. Meyer untersuchten Diestern dasselbe Verhältnis ungefähr die Grösse 3500 hatte. Die Untersuchung der Säureamide mehrbasischer Säuren zeigte uns, dass bei ihnen die Verseifung ganz anders verläuft als bei Diestern. Es konnten durch gewöhnliche ein-

stufige bimolekulare Gleichungen keine konstanten k-Werte erhalten werden. Im Uebrigen zeigten die mehrsäurigen Amide grosse Aehnlichkeit mit den einfachen Amiden: das Verhältnis von $k_{al.}$ zu $k_{sr.}$ war auch hier weit vom Werte 3500 entfernt, jedoch war es etwas grösser als bei den einfachen Amiden, da es den Wert 30 hatte.

Auch die Nitrile zeigten bei ihrer Verseifung einige Eigentümlichkeiten, die man nicht voraussehen konnte. Der Unterschied in den Geschwindigkeiten der sauren und der alkalischen Verseifung scheint hier noch viel grösser als bei den Diestern zu sein, weil die Nitrile durch Säuren überhaupt nicht merklich verseift werden. Dagegen scheint die Umwandlung des Nitrils in das Säureamid mit ziemlich grosser Geschwindigkeit vor sich zu gehen. Jedenfalls muss diese Geschwindigkeit sehr viel grösser sein, als die Umwandlungsgeschwindigkeit des entstandenen Amids in die entsprechende Säure.

Lebenslauf.

Ich, Nicolas von Peskoff, wurde am 19. Januar 1880 zu Moskau, als Sohn des Staatsbeamten Dr. med. Peter von Peskoff geboren. Meine Reifeprüfung legte ich im Jahre 1898 am humanistischen Gymnasium in Twer ab. Dann besuchte ich die Kaiserliche Technische Hochschule zu Moskau. Im Jahre 1902 bezog ich die Universität Leipzig um mich dem Studium der Chemie zu widmen, und legte dort im Jahre 1903 die Verbandsprüfung ab. Dann arbeitete ich auf dem Gebiete der Chemie an den Universitäten zu Leipzig und zu München, wurde hier aber durch äussere Umstände genötigt das Studium der Chemie für einige Jahre zu unterbrechen; diese Zeit benutzte ich zur Vervollkommnung meiner allgemeinen Bildung und hörte Vorlesungen über Philosophie und Kunstgeschichte. Im Jahre 1911 setzte ich meine chemischen Studien in Zürich fort. Im Herbst 1911 kam ich nach Breslau, wo ich die vorliegende Arbeit angefangen und im Sommer 1912 beendigt habe.

Im Laufe meiner Studien in Deutschland besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

Chemie: Wislicenus, Stobbe, Hantzsch, Siegfried, Jul. Meyer, Werner, H. Biltz.

Physik: Wiener, Röntgen, Exner, Lummer.

Mathematik: Lindemann, Pringsheim.

Mineralogie: Hintze.

Geologie: Frech.

Philosophie: Lipps, v. Hertling, A. Schneider, Pfänder, Scheeler, Geiger, Eucken.

Kunstgeschichte: Riehl, Burger.